

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

LEILIANE CRISTINA COSSOLINO

Estudo das propriedades opto-eletrônicas de micro-cristais de
rubi

São Carlos
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LEILIANE CRISTINA COSSOLINO

Estudo das propriedades opto-eletrônicas de micro-cristais de
rubi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

São Carlos
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Cossolino, Leiliane Cristina

Estudo das propriedades opto-eletrônicas de micro-cristais de rubi / Leiliane Cristina Cossolino; orientador Antonio Ricardo Zanatta -- São Carlos, 2009.

76 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. 2. Micro-estruturas de rubi. 3. Filmes finos. 4. Propriedades ópticas. 5. Materiais Luminescentes. I. Título.

Aos meus avós, pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antonio Ricardo Zanatta, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade, confiança e ensinamentos, sem os quais este trabalho não seria realizado.

Ao professor Dr. Máximo Siu Li, pela paciência, amizade e explicações.

Ao professor Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, pelos ensinamentos, empréstimo de livros e artigos, e principalmente pela atenção.

À secretária do grupo de filmes finos Sonia Aparecida dos Santos.

Aos funcionários da Pós-Graduação: Victor Luiz Barioto, Silvio César Athayde, e especialmente à Gracielli Pepe.

Aos funcionários da biblioteca do IFSC, em especial à Betânia Ortin de Almeida e Maria Neusa de Aguiar Azevedo, pelo carinho e sorriso com os quais recebem todos.

Aos técnicos da seção de Informática, e do Posto da FAPESP, pelos serviços e ajuda prestada.

Aos colegas de laboratório: Cristina T. M. Ribeiro, Fábio Aparecido Ferri, Ivan Braga Gallo e Miriam (ainda que por um curto período), pelo companheirismo, amizade e ajuda.

Aos amigos do IFSC: Alexandre, Mike, Washington, Nirton, Marcelo, Luís, Adriana Pavinatto, Dirceu, João, Alexandre Mesquita, André Romero, Alessandra Mendes, e todos aqueles que de alguma forma estiveram presentes quer seja nos momentos de estudo, lazer, ou nas conversas que foram de grande valia. Obrigada pela amizade e pelos momentos especiais. Ainda, àqueles cujos nomes estão omitidos, mas, igualmente amigos, e mesmo que por períodos menores estiveram ao meu lado.

Aos amigos São Carlenses que trouxeram alegria para os dias de estudo e trabalho, especialmente àqueles do curso de inglês Wizard e da academia Vibração.

A uma amiga especial, que me acompanha há tempos e se tornou parte da minha vida, dos meus dias e que mesmo que nos afastemos, estaremos sempre unidas, Sandra. Obrigada pelo carinho, sinceridade, compreensão, respeito, ensinamentos, pelo apoio em todos os momentos, pelas horas de estudo, de lazer, de alegria, pelo ombro amigo nas horas difíceis, enfim, por ser minha conselheira, minha amiga, minha irmã! Amo você!

Aos meus pais: Laércio e Cristina, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e respeitando minhas decisões e escolhas, ensinando-me a ser uma pessoa melhor. Vocês são meu exemplo, minha alegria, meu orgulho, minha vida. Palavras não são suficientes para agradecer tudo o

que fizeram, fazem e ainda farão por mim, muitas vezes abdicando de seus próprios sonhos em nome dos meus. Só posso dizer: muito obrigada! Eu amo muito vocês!

Aos meus irmãos: Cristhian e Michele, pelo companheirismo inigualável, pela lealdade de todos os momentos, pelo apoio, por se alegrarem com minhas conquistas e me apoiarem sempre. Sem vocês, minha vida não teria sentido. Amo vocês meus irmãos queridos e melhores do mundo!

Aos meus avós: Irene (*in memoriam*), Antônia e Domingos, vocês são meu exemplo.

Aos meus tios (as) e primos (as), vocês sabem o quanto são importantes para mim. Obrigada família maravilhosa!

A todos os amigos Mocoquenses, que mesmo longe estiveram presentes no coração o tempo todo, em especial às amigas inseparáveis: Michellinha, Olguinha e Crica! Amo vocês amigas!

E ainda, aos amigos Julio e Zé, parte da minha vida!

A você Rô, com meu sincero, puro e eterno amor.

À agência de fomento FAPESP, pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha caminhada e ajudaram na realização deste trabalho.

“Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando, porque embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.”

Luis Fernando Veríssimo

RESUMO

COSSOLINO, L. C. **Estudo das propriedades opto-eletrônicas de micro-cristais de rubi.** 2009. 76 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Filmes amorfos de nitreto de alumínio (AlN) foram preparados por *sputtering* de rádio frequência convencional em um alvo de Al+Cr e plasma de nitrogênio puro. A área relativa de Al-Cr determina o conteúdo de Cr, o qual esteve em um intervalo de concentração de ~ 0 – 3.33 at.% no presente estudo. A deposição dos filmes foi seguida por tratamento térmico das amostras até 1050 °C e por caracterização espectroscópica através de medidas de EDS (Energy Dispersive Spectrometry), Foto-luminescência e Transmissão Óptica. De acordo com os resultados experimentais, as propriedades óptico-eletrônicas dos filmes de AlN contendo Cr são altamente influenciadas tanto pela concentração de Cr como pela temperatura de tratamento térmico. Na verdade, o tratamento térmico a 1050 °C induz o desenvolvimento de estruturas que, devido ao seu tamanho típico e características espectrais exclusivas, foram designadas por micro-estruturas de rubi (RbMS's). Estas RbMS's são rodeadas por um meio rico em nitrogênio no qual os íons Cr^{3+} apresentam características luminescentes não encontradas na literatura. A emissão de luz apresentada pelas RbMS's e suas vizinhanças foram investigadas de acordo com o conteúdo de Cr e a temperatura de medida permitindo a identificação de várias linhas luminescentes relatadas do Cr^{3+} . As principais características destas linhas luminescentes e correspondentes processos de recombinação-excitação são apresentados e discutidos tendo em vista uma análise espectroscópica detalhada.

Palavras-chave: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, Micro-estruturas de Rubi, Filmes Finos, Propriedades Ópticas, Materiais Luminescentes.

ABSTRACT

COSSOLINO, L. C. **Study of opto-electronics properties of ruby micro-crystals.** 2009. 76 p. Dissertation (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Films of amorphous aluminum-nitride (AlN) were prepared by conventional radio frequency sputtering of an Al+Cr target in a plasma of pure nitrogen. The Cr-to-Al relative area determines the chromium content, which stayed in the $\sim 0 - 3.33$ at.% concentration range in the present study. Film deposition was followed by thermal annealing the samples up to 1050 °C and by spectroscopic characterization through energy dispersive spectrometry (*EDS*), Photo-luminescence and Optical Transmission measurements. According to the experimental results, the optical-electronic properties of the Cr-containing AlN films are highly influenced by both the Cr concentration and the temperature of the thermal treatments. In fact, thermal annealing at 1050 °C induces the development of structures which, because of their typical size and unique spectral characteristics, were designated by ruby microstructures (RbMS's). These RbMS's are surrounded by a nitrogen-rich environment in which Cr^{3+} ions exhibit luminescent features with no counterpart in the literature. The light emission presented by the RbMS's and surroundings were investigated according to the Cr content and temperature of measurement allowing the identification of several Cr^{3+} -related luminescent lines. The main characteristics of these luminescent lines and corresponding excitation-recombination processes are presented and discussed in view of a detailed spectroscopic analysis.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, Ruby Microstructures, Thin Films, Optical Properties, Luminescent Materials.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de níveis do Cr^{3+} em um campo ligante octaédrico distorcido (A) segundo o modelo de Tanabe-Sugano, das transições ópticas (absorção e emissão) tipicamente observadas no rubi (B), o espectro de absorção e fluorescência resultante, do rubi (C) e da esmeralda (D). 30
- Figura 2 - Diagrama de Tanabe-Sugano (onde 4A_2 é o estado fundamental e 4T_1 , 4T_2 e 2E são os três primeiros níveis de energia) para o íon Cr^{3+} quando em um campo de simetria octaédrica. Os campos ligantes tipicamente encontrados no Rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), na Alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) e Esmeralda [$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6:\text{Cr}^{3+}$] estão indicados na figura. Os níveis de energia do íon Cr^{3+} estão indicados à esquerda da figura. Em (b) temos as duas principais bandas de absorção e respectivas linhas de emissão (R_1 e R_2) para o Cr^{3+} em Al_2O_3 , ou rubi..... 31
- Figura 3 - Equipamento de deposição por sputtering de rádio frequência (Cooke C71-3) existente no LFF-IFSC. Em destaque na foto estão os principais componentes do sistema..... 35
- Figura 4 - Esquema do processo de sputtering (à esquerda) e uma visão artística (à direita), na qual em (a) está representada a chegada do íon energético, e em (b) a remoção de partículas da superfície do alvo, como consequência da transferência de momento íon-partícula do alvo..... 35
- Figura 5 - Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC. Em destaque estão alguns componentes deste sistema: canhão de elétrons, detectores de elétrons, detector de fluorescência de raios-x e o detector de raios-x, câmara e sistema de vácuo, manipulador de amostras, painel de controle, etc. 38
- Figura 6 - Ilustração do processo associado às medidas de EDS: um elétron da camada K é removido mediante energia fornecida pelo feixe de elétrons; um elétron da camada L decai para a camada K e emite um fóton com energia correspondente à diferença de energia das camadas K e L (raio-x)..... 38

- Figura 7 - Montagem experimental para as medidas de transmissão na região do UV-VIS (~ 200 – 1000 nm). Em destaque estão: sistema de controle-aquisição, lâmpada de deutério e halogênio, porta amostras, fibras ópticas para a lâmpada e o mini-espectrômetro da Ocean Optics. 39
- Figura 8 - Espectro típico de transmissão de um filme fino de AlN, depositado sobre quartzo. Como resultado de fenômenos de interferência óptica, vemos o surgimento de franjas na região transparente do filme. A partir das características destas franjas (separação e amplitude) pode-se estimar a espessura e as constantes ópticas dos filmes. Para menores comprimentos de onda (maiores energias) vê-se uma queda abrupta na transmissão, que está associada ao bandgap óptico do material. 40
- Figura 9 - (a) Espectro típico de um semicondutor amorfo com as três regiões de absorção óptica. (b) Diagrama esquemático ilustrando os principais mecanismos de absorção óptica em um semicondutor amorfo: (1) transições banda-a-banda, (2) transições entre estados de cauda, e (3) transições envolvendo defeitos profundos (dangling bonds). 41
- Figura 10 - Curva do coeficiente de absorção α versus energia do fóton para um filme de AlN dopado com Cr. Os bandgap ópticos E_{03} e E_{04} (correspondentes às energias para as quais os coeficientes de absorção são iguais a $\alpha = 10^3$ e 10^4 cm^{-1}) estão indicados na figura. 42
- Figura 11 - Representação de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia do fóton, para a determinação de E_{Tauc} , para uma amostra de AlN:Cr_{0.0001} %. O valor do bandgap de Tauc corresponde à energia onde ocorre a intersecção entre a extrapolação da região linear de $(\alpha E)^{1/2}$ e o eixo horizontal. 42
- Figura 12 - Equipamento de micro-Raman pertencente ao LFF-IFSC utilizado nas medidas de foto-luminescência. Na foto estão indicados os principais componentes do sistema: câmera de vídeo, microscópio óptico, estágio motorizado XYZ, filtros Notch, acessório para imagens, espectrógrafo, detector CCD, etc. 44

Figura 13 - (a) Espectros de EDS de filmes de AlN não-intencionalmente dopado (linha sólida) e dopado com ~ 3.33 at.% Cr (símbolos). As medidas foram feitas sobre filmes não tratados termicamente e depositados sobre substratos de c-Si. As principais linhas de emissão de raios-x estão indicadas na figura. (b) Concentrações atômicas de Cr em função da área do alvo recoberta por Cr durante a deposição: medida por EDS (símbolos) e respectiva regressão linear (linha vermelha). As análises referem-se a filmes sem tratamento térmico.	48
Figura 14 - Espectros de transmissão óptica de filmes de AlN, sem qualquer tratamento térmico (AD), com concentrações crescentes de Cr.	49
Figura 15 - Espectros de transmissão óptica de filmes de AlN:Cr tratados termicamente a 300, 600 e 900 °C. As concentrações de Cr estão indicadas nas figuras.....	50
Figura 16 - Coeficiente de absorção α obtido através do software PUMA para algumas amostras de AlN depositadas sobre quartzo, com diferentes [Cr] e sem tratamento térmico. Os valores dos bandgap ópticos E_{03} e E_{04} , mostrados na figura, são obtidos diretamente a partir das energias correspondentes aos coeficientes de absorção $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e 10^4 cm^{-1}	51
Figura 17 - Representação dos bandgap ópticos E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} para amostras com diferentes [Cr] em função do tratamento térmico. As linhas unindo os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Para as amostras com maior concentração de Cr, o software PUMA não foi capaz de reproduzir (eficientemente) os espectros de transmissão para energias menores que ~ 1.5 eV.	51
Figura 18 - Espectros de foto-luminescência de filmes de AlN dopados com Cr: sem tratamento térmico (AD) e tratados a 450 e 900 °C. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente sob excitação de 488 nm. Foram, ainda, corrigidos pela resposta do sistema e normalizados para fins comparativos (note os fatores multiplicativos ao lado de cada espectro). As contribuições por volta de 500-550 nm referem-se ao sinal Raman devido ao substrato de c-Si e a ligações N–Al–N.	52

- Figura 19 - Espectro de PL, à temperatura ambiente, para diferentes regiões (conforme micro-fotografia à direita) de um filme de AlN contendo ~ 0.0001 at.% de Cr. O filme foi tratado termicamente até 1050 °C e a luminescência foi obtida sob excitação em 488 nm. Em detalhe à esquerda da figura está ilustrada uma imagem de foto-luminescência considerando-se a emissão das micro-estruturas em ~ 693 nm..... 53
- Figura 20 - Espectros de transmissão óptica em filmes sem tratamento térmico (AD) com diferentes concentrações de Cr: ~ 0.0001 , 1.05 e 3.33 at.%. Note o deslocamento na absorção óptica com o aumento da [Cr]. As franjas originam-se de efeitos de interferência da luz entre o filme e o substrato de quartzo. 56
- Figura 21 - Espectros de transmissão óptica de filmes de AlN, sem tratamento térmico (AD) e após tratamento térmico a 600 e 900 °C por 15 minutos. As concentrações de Cr estão indicadas na Figura. É interessante notar o comportamento da transmissão óptica conforme incorporamos Cr na matriz de AlN, bem como o aumento da mesma quando elevamos a temperatura do tratamento térmico, independentemente da concentração de Cr. 57
- Figura 22 - Intensidade de foto-luminescência em função da concentração de Cr: (a) dentro e (b) fora das micro-estruturas. As medidas de PL foram conduzidas em temperatura ambiente e os filmes foram tratados até 1050 °C. Em (a) as linhas R_1 e R_2 referem-se à emissão do rubi em 693.4 e 692.4 nm, respectivamente, para [Cr] ~ 1.05 at.%. Em (b) as linhas R_1 e R_2 correspondem à emissão fora das micro-estruturas, e seus valores são 686.5 e 683.7 nm, respectivamente, para [Cr] ~ 0.56 at.%. Os espectros foram normalizados para efeito de comparação. As linhas são apenas guias para os olhos. 60
- Figura 23 - Espectro de PL à temperatura ambiente de micro-estruturas de rubi contendo ~ 0.0001 , 0.56 e 1.05 at.% de Cr, como indicado na Fig. Note o desenvolvimento dos seguintes picos conforme aumentamos a [Cr]: linhas-R (ou centros S) em 693.4 e 692.4 nm; linhas-N (ou centros P) em 698 , 699.5 ,

701.5 e 704.8 nm; e a contribuição da banda-larga em ~ 740-750 nm. As bandas vibracionais relacionadas com as linhas-R são também indicadas (picos em 707, 715 e 727 nm). O espectro foi normalizado (em 715 nm) para efeitos de comparação. 62

Figura 24 - Espectros de foto-luminescência de filmes de AlN com diferentes concentrações de Cr, tratados até 1050 °C em função da temperatura de medida. A excitação foi de 488 nm. A região de medida (dentro e fora das micro-estruturas), bem como as temperaturas, estão indicadas na Figura. (a) e (b) referem-se ao filme com ~ 0.0001 at.% de Cr, (c) e (d) ao filme com ~ 1.05 at.% de Cr e (e) ao filme com ~ 3.33 at. % de Cr. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para efeitos de comparação. 64

Figura 25 - Diagrama simplificado de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica $3d^3$. O valor de $Dq/B = 2.3$ é denominado de crossover (representado no gráfico pela linha tracejada) para o qual os estados 4T_2 e 2E possuem valores iguais de energia. Quando o valor de Dq/B é menor que o crossover dizemos que se trata de um baixo campo cristalino (LF), e o menor nível de energia é o estado 4T_2 . Valores acima do crossover são denominados alto campo cristalino (HF) e seu menor nível de energia é o 2E 65

Figura 26 - Linhas R: (a) e (b) posição e (c) e (d) largura, em função da temperatura de medida, de um filme de AlN contendo ~ 0.0001 at.% de Cr e tratado termicamente a 1050 °C. Os dados referem-se aos sinais obtidos dentro e fora das micro-estruturas, conforme indicado. As linhas sólidas em (a) e (c) correspondem à posição e largura do sinal de PL de um cristal de rubi, e foram retiradas da literatura.²¹ 66

Figura 27 - Linhas R: (a) e (b) posição e (c) e (d) largura, em função da temperatura de medida, de um filme de AlN contendo ~ 1.05 at.% de Cr e tratado termicamente a 1050 °C. Conforme indicado, os dados referem-se aos sinais obtidos dentro e fora das micro-estruturas. As linhas sólidas em (a) e (c) correspondem à posição e largura de um cristal de rubi (Referência 21). Comparada à Figura 26, um pequeno aumento na concentração de Cr induz

mudanças nas características espectrais de ambas as regiões, dentro e fora
das micro-estruturas.....67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns íons metais de transição e seus correspondentes números (n) de elétrons de valência 3d.....	28
Tabela 2 - Parâmetros referentes à deposição dos filmes de AlN.....	47
Tabela 3 - Identificação e algumas características dos filmes de AlN dopados com Cr	48

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	25
Capítulo 2 - Íons Cr^{3+} em Matrizes Sólidas	27
2.1 - METAIS DE TRANSIÇÃO	27
2.2 - ÍONS Cr^{3+} EM MATRIZES SÓLIDAS	28
2.3 - IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA DO RUBI ($Al_2O_3:Cr^{3+}$).....	32
Capítulo 3 - Técnicas Experimentais	34
3.1 - PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS.....	34
3.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS	36
3.3 - TÉCNICA DE MICRO-ANÁLISE (EDS – <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>)....	37
3.4 - TRANSMISSÃO ÓPTICA.....	39
3.5 - FOTO-LUMINESCÊNCIA (PL).....	43
Capítulo 4 - Resultados Experimentais.....	46
4.1 - CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
4.2 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE COMPOSICIONAL	47
4.3 - MEDIDAS DE TRANSMISSÃO ÓPTICA	49
4.4 - MEDIDAS DE FOTO-LUMINESCÊNCIA (PL).....	52
Capítulo 5 - Discussão	55
5.1 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO NA ENERGIA DO <i>BANDGAP</i> 55	
5.2 - INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ENERGIA DO <i>BANDGAP</i>	56
5.3 - O TRATAMENTO TÉRMICO E A FORMAÇÃO DE MICRO-ESTRUTURAS	57
5.3.1 - A CONCENTRAÇÃO DE CROMO E O SINAL DE FOTO-LUMINESCÊNCIA....	58
5.3.2 - FOTO-LUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE MEDIDA.....	63
Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas	69
REFERÊNCIAS	71
ANEXO.....	76

Capítulo 1 - *Introdução*

Alguns dos avanços mais significativos alcançados pela moderna indústria (micro-) eletrônica tiveram como ponto de partida a habilidade de se controlar as propriedades de determinados compostos mediante a adição de impurezas. Este processo de dopagem, como assim é chamado, foi (e ainda é) de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais e, conseqüentemente, na obtenção de dispositivos opto-eletrônicos.¹ Mais recentemente, e buscando por compostos com novas e/ou superiores propriedades, diversas classes de materiais e de métodos têm sido sistematicamente investigadas. Dentro deste contexto merecem destaque os compostos dopados com íons terra-rara (TR) ou com metais de transição (MT).^{2,3} Devido às suas características, o comprimento de onda de emissão de luz dos íons TR é extremamente bem definido e praticamente insensível à temperatura – uma característica altamente desejável em dispositivos emissores de luz (LEDs, lasers, etc.).⁴ Metais de transição tal como o cromo, por exemplo, são igualmente promissores em muitas aplicações tecnológicas. Ao contrário dos íons TR, no entanto, os MT são altamente influenciados pelo ambiente químico em que se encontram, e apresentam atividade óptica apenas sob determinadas condições.²

Tendo por base algumas das ideias acima apresentadas, tempos atrás, iniciaram-se no Laboratório de Filmes Finos no IFSC pesquisas sobre filmes de nitreto de alumínio amorfo (a-AlN) dopados com cromo.^{5,6} Este tema de pesquisa levou em conta as particularidades e grande sucesso do metal de transição Cr no desenvolvimento de materiais fotônicos,^{7,8} bem como o fato de filmes de a-AlN poderem ser depositados a baixas temperaturas, sobre praticamente qualquer superfície sólida.⁹ Além disto, filmes de AlN apresentam um *bandgap* óptico de ~ 6 eV e compatibilidade a altas temperaturas, tornando-os ótimos candidatos ao desenvolvimento de novos materiais luminescentes.

Com intuito de explorar detalhadamente a formação e características desses microcristais, insere-se a presente Dissertação de Mestrado, onde filmes de nitreto de alumínio amorfo dopados com diferentes concentrações de Cr (~ 0.0001 – 3.33 at.%) foram produzidos e submetidos a diferentes técnicas de caracterização.

Os filmes foram preparados pela técnica de *co-sputtering* de rádio frequência, depositados em substratos de *c*-Si, quartzo cristalino e vidro e tratados termicamente entre 300 e 1050 °C, em atmosfera de oxigênio. Dentre as principais técnicas de caracterização

experimental utilizadas durante este trabalho, destacamos: *EDS* (Energy Dispersive Spectrometry), Foto-luminescência (com resolução espacial e em função da temperatura) e Transmissão Óptica.

No Capítulo 2 fazemos uma breve descrição das principais propriedades dos metais de transição, destacando os íons Cr^{3+} em matrizes sólidas e dando ênfase ao rubi (nosso objeto de estudo) além de mencionarmos suas principais aplicações e interesse tecnológico.

No Capítulo 3 apresentamos as técnicas experimentais utilizadas no preparo, processamento, e caracterização dos filmes aqui apresentados. Exibimos, ainda, detalhes das técnicas utilizadas mediante fotos dos equipamentos e suas principais características.

O Capítulo 4 traz os resultados encontrados para os filmes de AlN dopados com diferentes concentrações de Cr e tratados termicamente em atmosfera controlada de oxigênio. Utilizamos como ferramenta, gráficos e figuras ilustrativas.

Já no Capítulo 5, discutimos em detalhe os resultados e fenomenologia envolvida nos processos óptico-eletrônicos verificados em nossas amostras.

Por fim, o Capítulo 6 contém as principais conclusões do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A expomos as publicações decorrentes desta Dissertação de Mestrado.

Capítulo 2 - Íons Cr^{3+} em Matrizes Sólidas

2.1 - METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição são frequentemente utilizados como centros (dopantes) opticamente ativos.^{2,10} Possuem um orbital d parcialmente preenchido e são formados a partir de átomos do quarto período da Tabela Periódica (chamados de primeira série dos metais de transição). Eles tendem a perder elétrons externos $4s$ e, em alguns casos, perder ou ganhar elétrons $3d$, a fim de formar diferentes tipos de cátions estáveis. Desta forma, os íons MT têm uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$, onde ($0 < n < 10$) denota o número de elétrons $3d$. Estes elétrons (de valência) são responsáveis por muitas das propriedades ópticas.

Os elementos de transição exibem propriedades físicas tipicamente metálicas: alta refletividade, brilho metálico prateado ou dourado, e elevada condutividade térmica e elétrica. A dureza e os pontos de fusão variam amplamente, mas, geralmente, tendem a ser duros e fundir a temperaturas mais altas do que os metais alcalinos e alcalino-terrosos. A força e estabilidade de seus retículos cristalinos sugerem que a ligação metálica nos sólidos seja complementada por caráter covalente – possível devido à presença de orbitais d parcialmente preenchidos.¹¹

A estrutura dos metais de transição torna possível sua existência sob a forma de variados íons e complexos coloridos. Os níveis dos orbitais d não se encontram todos na mesma energia e, portanto, quando expostos a radiação eletromagnética adequada, esta é absorvida, provocando a transferência de um elétron de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto. Dependendo da diferença de energia existente entre os dois níveis, que depende do tipo de complexo, absorverá uma frequência ou outra e, portanto, será observada uma cor ou outra.

A atividade óptica dos elétrons $3d$ são externas ao núcleo do íon de forma a interagirem fortemente com campos elétricos de íons vizinhos. Como consequência, os efeitos associados ao campo cristalino são mais fortes que aqueles experimentados por íons terra-rara, além de serem altamente influenciados pelo meio onde estão.² Como resultado, os

espectros dos íons MT costumam apresentar bandas largas e estreitas, contrariamente aos espectros de íons TR³⁺, onde somente bandas estreitas são observadas.

Na Tabela 1 apresentamos uma relação dos íons metais de transição mais comuns e seus correspondentes números de elétrons no orbital 3d.

Tabela 1 - Alguns íons metais de transição e seus correspondentes números (n) de elétrons de valência 3d.

Íons	n
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	1
V ³⁺ , Cr ⁴⁺ , Mn ⁵⁺	2
V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	3
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	4
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	5
Fe ²⁺ , Co ³⁺	6
Fe ⁺ , Co ²⁺ , Ni ³⁺	7
Co ⁺ , Ni ²⁺	8
Ni ⁺ , Cu ²⁺	9

Conforme mencionado anteriormente, daremos especial atenção ao íon Cr³⁺, motivo de estudo na presente Dissertação.

2.2 - ÍONS Cr³⁺ EM MATRIZES SÓLIDAS

O cromo é um metal de transição com número atômico 24 e configuração eletrônica [Ar]3d⁵4s¹. Possui estados de oxidação de +1 a +6, porém, os mais comuns são os estados +3 e +6, sendo os estados +2 e +4 de menor importância. No estado +3, o cromo é encontrado em inúmeros complexos, quase todos octaédricos.¹¹

Uma das formas mais comuns de emissão de luz devida a íons de Cr ocorre quando estes se encontram inseridos na matriz de óxido de alumínio (Al₂O₃), conhecida como

corundum. Em Al_2O_3 , a ligação Al–O possui caráter 60% iônico e 40% covalente sendo, portanto, predominantemente iônica. O corundum puro é incolor, mas a presença de pequenas quantidades de (ou dopagem com) metais de transição tais como Cr, Fe, Ti ou V, por exemplo, determina suas propriedades ópticas finais.¹²

O rubi corresponde à forma vermelha do corundum, um dos minerais mais duros existentes na Terra (incluindo a safira*), perdendo apenas para o diamante. Seu nome origina-se do latim “*rubrum*”, que significa vermelho.

Neste material, seis átomos de oxigênio rodeiam cada átomo de alumínio na forma de um octaedro levemente distorcido. Os átomos de alumínio doam 3 elétrons, tornando-se Al^{3+} , enquanto o oxigênio recebe 2 elétrons, tornando-se O^{2-} . Assim, dois átomos de alumínio doam um total de 6 elétrons e três átomos de oxigênio recebem 6 elétrons para produzir Al_2O_3 . Eles produzem um campo eletrostático ao redor do alumínio chamado de campo cristalino. Uma vez que as ligações não são puramente iônicas, mas têm alguma natureza covalente, elas também podem ser tratadas como um campo ligante.

A concentrações relativamente baixas, o Cr^{3+} assume a posição originalmente ocupada pelo Al^{3+} no Al_2O_3 . Sob o estado de valência 3+, $3d^3$ é o orbital eletrônico mais externo do Cr^{3+} , e as transições entre estes orbitais d parcialmente preenchidos são responsáveis pelas suas características ópticas. Em um íon Cr^{3+} livre, os cinco orbitais d são degenerados. A vizinhança química interage com o íon Cr^{3+} e, conseqüentemente, com os orbitais d , separando seus níveis de energia e permitindo transições entre si. Tipicamente, estas transições (envolvendo absorção ou emissão de fótons) ocorrem na região do visível e a separação entre os níveis dos orbitais d é altamente sensível à vizinhança química, ou campo ligante.^{2,13,14}

A influência de diferentes campos ligantes sobre a emissão de íons Cr^{3+} , por exemplo, é usualmente considerada mediante os chamados diagramas de Tanabe-Sugano (ilustrado na Figura 1).^{12,15}

*O termo safira é frequentemente usado para designar qualquer cor da pedra corundum, exceto o vermelho.¹⁶

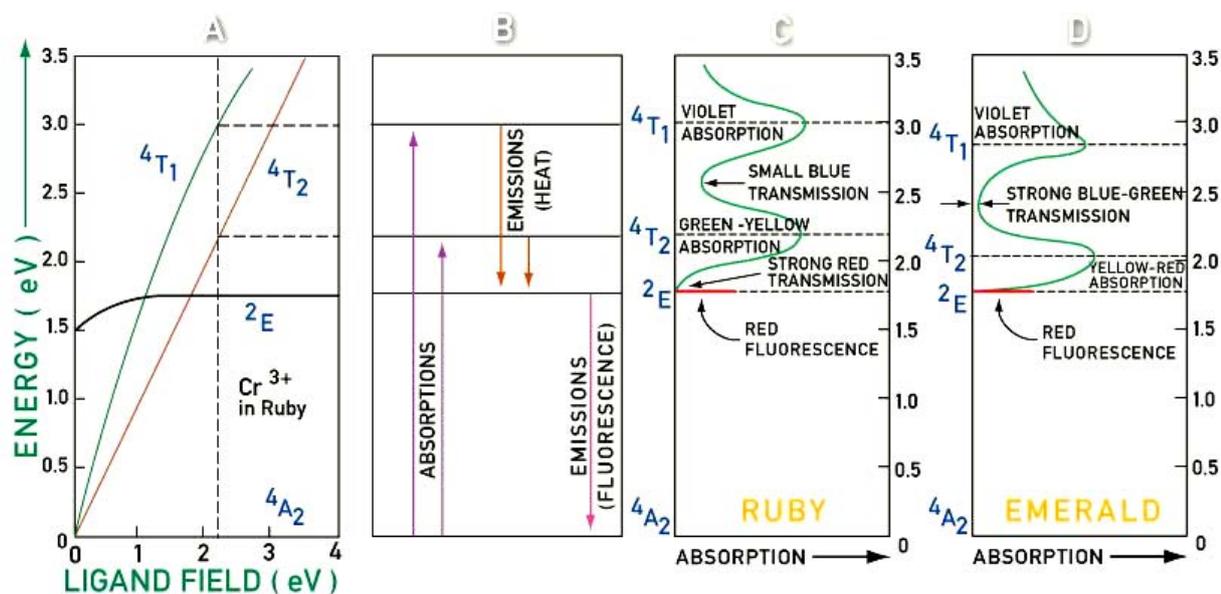


Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de níveis do Cr^{3+} em um campo ligante octaédrico distorcido (A) segundo o modelo de Tanabe-Sugano, das transições ópticas (absorção e emissão) tipicamente observadas no rubi (B), o espectro de absorção e fluorescência resultante, do rubi (C) e da esmeralda (D).

Sabe-se que, tanto no rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) quanto na esmeralda ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$) o Cr^{3+} substitui o Al^{3+} e é o responsável pela cor e, sendo assim, a esmeralda deveria ter a mesma cor do rubi! No entanto, observando-se cuidadosamente os diagramas acima (Figura 1) vemos que a pequena diferença no campo cristalino do rubi (2.23 eV) e da esmeralda (2.05 eV) causa uma diminuição dos níveis ${}^4\text{T}_1$ (de 3.0 para 2.8 eV) e ${}^4\text{T}_2$ (de 2.23 para 2.02 eV) mudando assim, a forma das bandas de absorção. Como resultado, a absorção verde-amarela no rubi muda para amarela-vermelha na esmeralda. Desta forma, a transmissão vermelha do rubi desaparece enquanto a azul é alargada, dando a forte emissão verde-azul típica da esmeralda.

Considerando-se a drástica mudança na cor do rubi para a esmeralda como resultado de uma pequena mudança no campo ligante, apresentamos um efeito intermediário: a alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$). A força do campo ligante é cerca de 2.17 eV, intermediário entre o rubi (2.23 eV) e a esmeralda (2.05 eV) e o espectro é também intermediário entre aqueles apresentados na Figura 1, ou seja, absorve no azul-violeta e no laranja-amarelo e transmite no verde e no vermelho. O resultado é bastante curioso: sob a luz do dia, na qual a radiação é rica em azul, a pedra transmite a mesma proporção de luz vermelha e verde. Como o olho humano é mais sensível à luz verde, a alexandrita se parece com uma esmeralda. Já sob luz

incandescente, rica em comprimentos de onda de baixas energias a pedra transmite mais a luz vermelha, e aparece então, numa cor semelhante ao rubi. O efeito da alexandrita ocorre como um fenômeno psico-físico, resultante de uma resposta específica do olho e o cérebro humano a diferentes iluminações.^{13,15}

Aqui vale ressaltar que, textos mais antigos fazem uso de outro tipo de representação para o eixo x do diagrama de Tanabe-Sugano: em termos de Dq/B . A Figura 2 traz esta notação.⁶ Observando atentamente o diagrama, verificamos que 4A_2 é o estado fundamental, para os íons Cr^{3+} , E é a energia do nível eletrônico, B é um valor conhecido como parâmetro de Racah que mede a interação dos elétrons (expresso como integrais de Slater), e Dq é o parâmetro que mede a força do campo ligante.^{2,14,17}

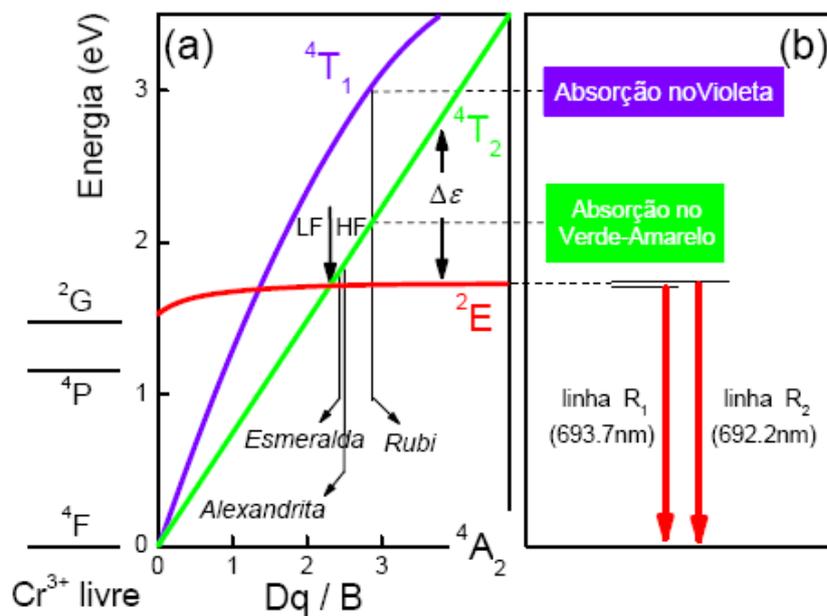


Figura 2 - Diagrama de Tanabe-Sugano (onde 4A_2 é o estado fundamental e 4T_1 , 4T_2 e 2E são os três primeiros níveis de energia) para o íon Cr^{3+} quando em um campo de simetria octaédrica. Os campos ligantes tipicamente encontrados no Rubi ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), na Alexandrita ($BeAl_2O_4:Cr^{3+}$) e Esmeralda [$Be_3Al_2(SiO_3)_6:Cr^{3+}$] estão indicados na figura. Os níveis de energia do íon Cr^{3+} estão indicados à esquerda da figura. Em (b) temos as duas principais bandas de absorção e respectivas linhas de emissão (R_1 e R_2) para o Cr^{3+} em Al_2O_3 , ou rubi.

Independente do meio material em que se encontre, o espectro de emissão do Cr^{3+} é fortemente influenciado pela vizinhança química. Dependendo do tipo de campo ligante ao

qual o íon está exposto, o espectro será dominado por transições devidas a interações de vibração ou por transições de zero fônon.

O valor $Dq/B = 2.3$, para o qual os estados 4T_2 e 2E possuem mesma energia, é chamado de *crossing over*. Os materiais que apresentam valores $Dq/B \leq 2.3$ são usualmente chamados de materiais de baixo campo cristalino, nos quais o menor nível de energia é o 4T_2 e eles apresentam uma banda de emissão característica (relativamente intensa e larga), associada à transição permitida de *spin* ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (a qual é usualmente uma transição vibrônica).

Quando submetido a campos fortes, $Dq/B \geq 2.3$, como é o caso do rubi (em que $Dq/B = 2.8$), o estado excitado com menor energia é o 2E e a luminescência do Cr^{3+} é caracterizada pelas linhas de zero fônon (R_1 e R_2), resultantes da transição proibida de *spin* ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, acompanhada por bandas vibrônicas (em ~ 706 e 713 nm). Estes materiais são chamados de materiais com alto campo cristalino.

Como a esmeralda e a alexandrita encontram-se muito próximas do limite entre campo cristalino alto e baixo, são classificadas como sistemas de campo cristalino intermediário, e apresentam bandas de emissão estreita e larga.¹⁰

2.3 - IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA DO RUBI ($Al_2O_3:Cr^{3+}$)

O $Al_2O_3:Cr^{3+}$ na forma de rubi é vastamente utilizado devido às suas propriedades de emissão de luz em posições características e dependentes da temperatura e da pressão aplicada² e, também, sua resistência mecânica, térmica e a ataques químicos, o que o torna um material adequado para atuar como sondas de temperatura e/ou pressão em ambientes diversos.¹⁸⁻²⁴

Além disso, o rubi serviu de base para o desenvolvimento do primeiro *laser* do estado sólido, construído em 1960 por T. H. Maiman no Laboratório de Pesquisa Hughes.^{7,8,25} O *laser* de rubi é um sistema de três níveis, tendo como estado fundamental (que é também o nível mais baixo de transição do *laser*) o 4A_2 . A inversão de população provém do bombeamento de muitos íons Cr^{3+} para o estado excitado, graças a um pulso intenso de luz proveniente de uma fonte externa, seguido por uma transição (sem emissão de radiação) para outro estado excitado. O pulso de luz do bombeamento não precisa ser monocromático, pois o

nível mais alto é constituído por diversos estados que cobrem uma banda de frequências. A transição que ocorre do mais baixo dos dois estados excitados para o estado fundamental (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) é a transição do *laser* e dá origem à radiação emitida vermelha em 694 nm. A inversão de população é difícil de sustentar continuamente, e na prática o *laser* de rubi é pulsado.^{2,10,26}

Na presente Dissertação inserimos partículas de Cr em um filme fino de AlN, num processo denominado de *co-sputtering* de rádio frequência. Mediante tratamento térmico em atmosfera controlada de oxigênio a substituição do Al^{3+} pelo Cr^{3+} é favorecida, formando assim micro-cristais de rubi ($Al_2O_3:Cr^{3+}$). Enquanto que trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório limitaram-se à investigação de filmes de a-AlN dopados com uma única concentração de Cr (~ 0.8 ppm)^{5,6} nosso estudo avançou em concentrações de ~ 0.0001 até 3.33 at.% de Cr, a fim de controlar o aparecimento destes micro-cristais e dominar uma técnica com grande potencial e interesse tecnológico.

Capítulo 3 - *Técnicas Experimentais*

3.1 - PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS

MÉTODO DE DEPOSIÇÃO – *SPUTTERING*

O equipamento utilizado para o preparo dos filmes de AlN foi um *Cooke C71-3* (Figura 13) pertencente ao Laboratório de Filmes Finos (LFF). Este sistema é composto por uma câmara de alto-vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr), um gerador de rádio frequência de 500 W (13.56 MHz), aquecedor de amostras (RT–500 °C), bombas difusora e mecânica, casador de impedância, quatro linhas independentes de gases (Ar, H₂, N₂ e O₂) controladas por um *mass flow meter-controller* de seis canais, medidores de vácuo e de espessura (micro balança de quartzo), alvos de 5” (Si, Al, Ge, Ti), etc.

O método de deposição denominado *sputtering* de rádio frequência consiste em ionizar as partículas de um gás através de um campo elétrico externo (Figura 14). A esse conjunto de partículas neutras e carregadas denomina-se plasma, cujo grau de ionização é tipicamente da ordem de 10^{-4} , e consiste, em sua maioria, de partículas neutras.^{27,28} Densidades típicas são da ordem de 10^9 – 10^{12} espécies/cm³ e, as partículas costumam apresentar distribuições de energia do tipo não-Maxwelliana, com energias entre 2 e 10 eV (correspondendo a elétrons com temperaturas entre 10^4 – 10^5 K). Uma vez ionizadas, as partículas são aceleradas contra um alvo sólido (do material desejado) do qual arrancam partículas que, por sua vez, alcançarão a superfície do substrato, formando o filme.

O *sputtering* é usualmente identificado como uma técnica de deposição física, ou PVD (*physical vapor deposition*), pois baseia-se na colisão entre íons que compõem o plasma e o alvo do material a ser depositado. Outro método de deposição de filmes finos muito utilizado é o *glow-discharge*, o qual baseia-se em reações químicas e é identificado como uma técnica de deposição química, ou CVD (*chemical vapor deposition*). Ambos podem apresentar características muito semelhantes, dependendo das condições impostas à deposição.

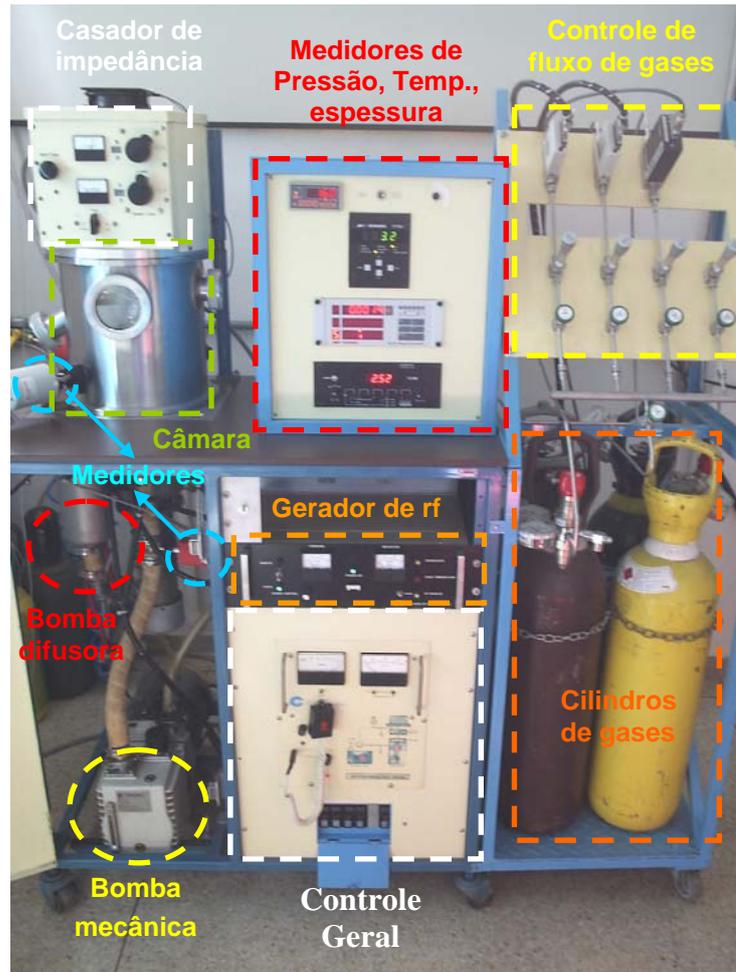


Figura 3 - Equipamento de deposição por sputtering de rádio frequência (Cooke C71-3) existente no LFF-IFSC. Em destaque na foto estão os principais componentes do sistema.

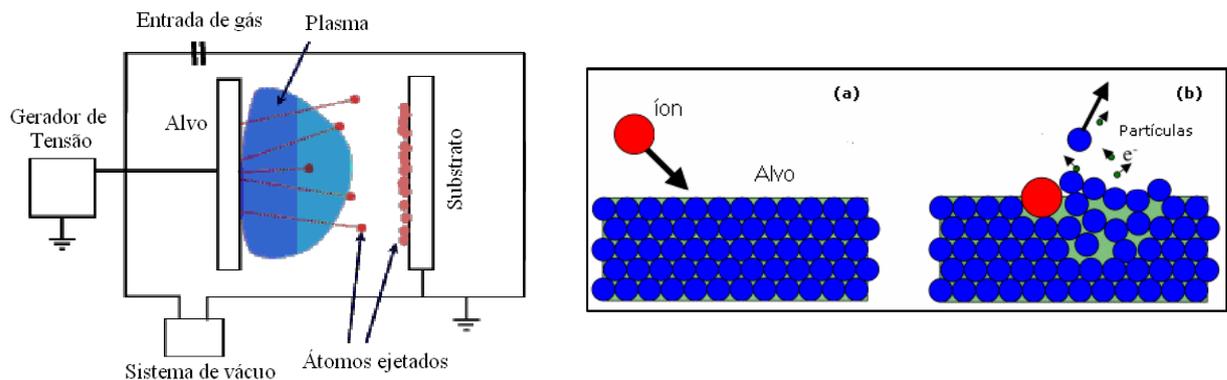


Figura 4 - Esquema do processo de sputtering (à esquerda) e uma visão artística (à direita), na qual em (a) está representada a chegada do íon energético, e em (b) a remoção de partículas da superfície do alvo, como consequência da transferência de momento íon-partícula do alvo.

Por ser um gás nobre (ou inerte) o Ar é largamente empregado nos processos de *sputtering* e, em princípio não participa da composição dos filmes. As partículas removidas do alvo são lançadas em todas as direções da câmara de deposição e uma porção destas chega ao substrato onde, pouco a pouco, vão se rearranjando para formar o filme, num fenômeno denominado nucleação.

Na técnica de *sputtering*, a adição de impurezas e/ou dopagem se faz mediante a combinação de alvos (também denominada *co-sputtering*), onde a superfície do alvo é parcialmente recoberta com pequenos pedaços do elemento dopante desejado – cromo metálico no presente trabalho. Sua concentração é determinada pela razão entre a área recoberta pela espécie dopante ($A_{dopante}$) e seu respectivo *sputtering yield*²⁷ (número de átomos ejetados por íon incidente – ou “eficiência do sistema”).²⁹

$$\frac{[dopante]}{[alvo]} \cong \frac{A_{dopante} Y_{dopante}}{A_{alvo} Y_{alvo}} \quad (3.1)$$

Tanto a técnica quanto as condições de deposição, tais como: energia imposta às partículas, temperatura e superfície do substrato, tempo envolvido nas reações, etc., são determinantes na formação e características finais de cada filme. Assim, podemos modificar e/ou combinar uma série de parâmetros a fim de obter um filme com as características desejadas.

3.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Com o intuito de investigar algumas características associadas à estrutura dos filmes, bem como induzir a formação das micro-estruturas de rubi, estes foram submetidos a tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno *EDGCON IP 1800* com temperatura variável (de 100 a 1100 °C) acoplado a um cilindro de gás que permite a escolha e controle da atmosfera desejada. Desta forma, nossos filmes obedeceram à seguinte metodologia:

- Mantivemos uma amostra sem qualquer tratamento térmico (amostra AD – *as-deposited*), para fins comparativos;
- Os tratamentos foram de 300 a 1050 °C, em intervalos cumulativos de 150 °C, com duração de 15 minutos cada;
- Realizamos o tratamento sob uma atmosfera controlada de oxigênio (fluxo contínuo de aproximadamente 1 litro/minuto).

3.3 - TÉCNICA DE MICRO-ANÁLISE (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*)

A composição de todos os filmes foi determinada mediante a técnica de EDS. Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFSC. O sistema consiste em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) *DSM 960* da *Zeiss* (Figura 5) com possibilidade de fazer imagens com magnificações de até ~ 10 000 vezes e acessório para realização de medidas de EDS. Usualmente, as medidas de EDS empregaram um feixe de elétrons da ordem de keV de forma a analisar áreas da ordem de dezenas ou centenas de μm^2 . No presente estudo, utilizamos um feixe de 20 keV e analisamos uma área de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$.

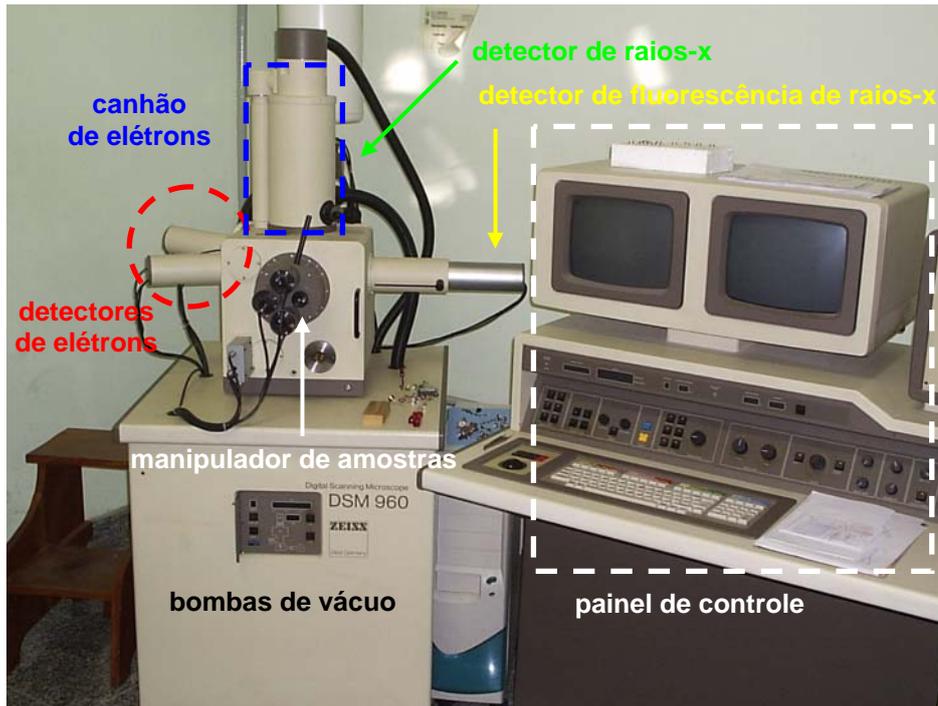


Figura 5 - Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC. Em destaque estão alguns componentes deste sistema: canhão de elétrons, detectores de elétrons, detector de fluorescência de raios-x e o detector de raios-x, câmara e sistema de vácuo, manipulador de amostras, painel de controle, etc.

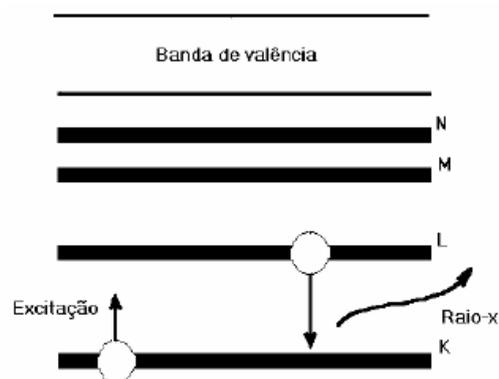


Figura 6 - Ilustração do processo associado às medidas de EDS: um elétron da camada **K** é removido mediante energia fornecida pelo feixe de elétrons; um elétron da camada **L** decai para a camada **K** e emite um fóton com energia correspondente à diferença de energia das camadas **K** e **L** (raio-x).

O detector de raios-x de um equipamento de EDS mede o número de raios-x emitidos pela correspondente energia. A energia do raio-x é característica do elemento do qual foi emitido e, assim, a posição de cada pico identifica qual o elemento químico, enquanto sua

área relativa indica qual a concentração presente na amostra (Figura 6).³⁰ Um espectro da energia *versus* contagens relativas dos raios-x detectados é processado por um *software* apropriado e utilizado para estudos qualitativos e quantitativos dos elementos presentes na amostra estudada. Usualmente, a resolução espacial de um equipamento de EDS é de $\sim 1 \mu\text{m}$, com uma sensibilidade da ordem de 10^{-12} g, em um volume de aproximadamente $10 \mu\text{m}^3$.

3.4 - TRANSMISSÃO ÓPTICA

O sistema utilizado para as medidas de transmissão óptica está apresentado na Figura 7. Trata-se de uma montagem experimental baseada em um mini-espectrômetro da *Ocean Optics* (fibras ópticas de acoplamento, grade de difração, detector CCD de Si, placa de aquisição e *software* de controle). Inclui, ainda: uma lâmpada de deutério e halogênio DH-2000-BAL da Mikropack como fonte de excitação luminosa e porta-amostras.

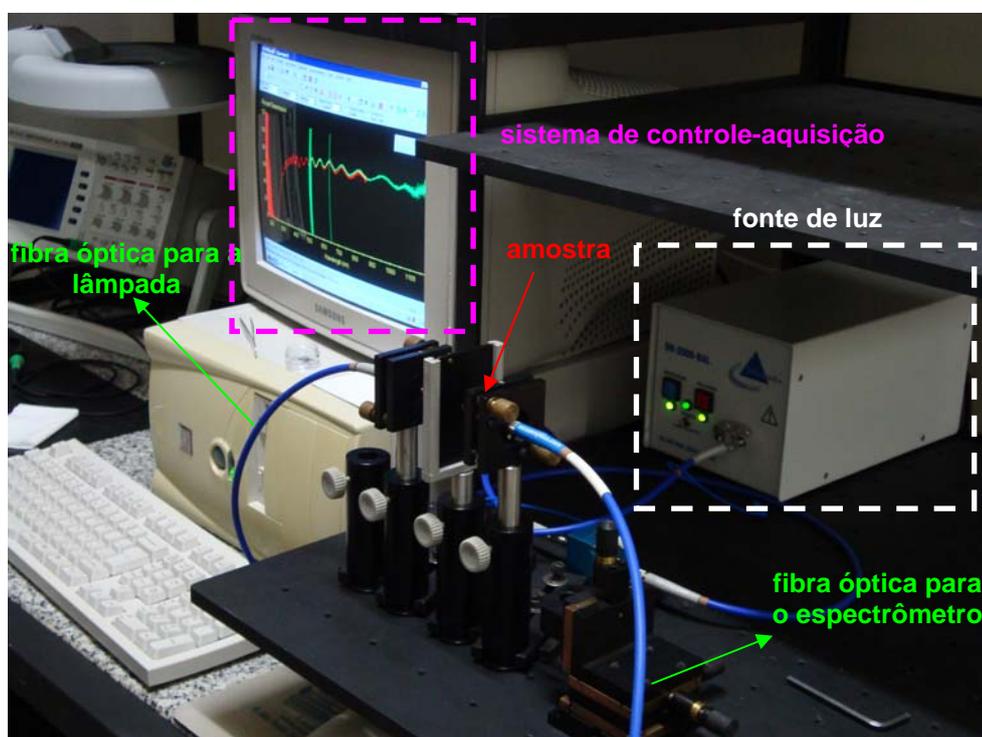


Figura 7 - Montagem experimental para as medidas de transmissão na região do UV-VIS ($\sim 200 - 1000$ nm). Em destaque estão: sistema de controle-aquisição, lâmpada de deutério e halogênio, porta amostras, fibras ópticas para a lâmpada e o mini-espectrômetro da *Ocean Optics*.

As medidas de transmissão óptica são largamente utilizadas na caracterização de filmes finos. É uma técnica simples, que permite a obtenção de vários parâmetros de interesse, tais como: espessura do filme (d), índice de refração (n), coeficiente de absorção (α), e *bandgap* óptico.^{31,32}

Basicamente, a transmissão óptica de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I) e incidente (I_0), ou seja: $T = I/I_0$. No caso de filmes depositados em substratos transparentes na região de interesse (quartzo cristalino na faixa do ultravioleta–visível, por exemplo), o espectro de transmissão óptica apresenta franjas devido a fenômenos de interferência (Figura 8). A análise dos máximos e mínimos e da amplitude destas franjas de interferência nos fornece a espessura e constantes ópticas dos filmes.³¹⁻³⁴

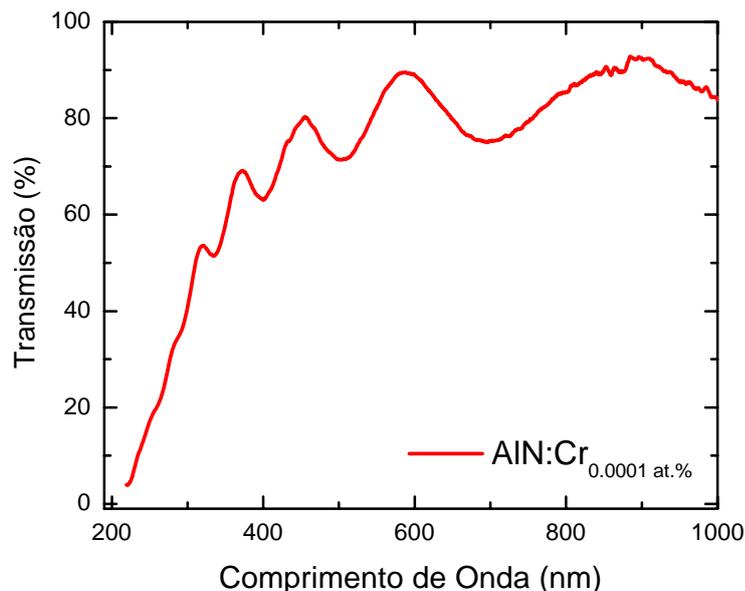


Figura 8 - Espectro típico de transmissão de um filme fino de AlN, depositado sobre quartzo. Como resultado de fenômenos de interferência óptica, vemos o surgimento de franjas na região transparente do filme. A partir das características destas franjas (separação e amplitude) pode-se estimar a espessura e as constantes ópticas dos filmes. Para menores comprimentos de onda (maiores energias) vê-se uma queda abrupta na transmissão, que está associada ao *bandgap* óptico do material.

Para os semicondutores amorfos, os espectros de transmissão óptica costumam apresentar três regiões distintas (Figura 9):³⁵

1. *Região de altas energias* – associada a transições ópticas entre as bandas de valência e de condução, ou transições banda-a-banda. A partir desta região temos informações do *bandgap* óptico do material;

2. *Região de energias intermediárias* – envolvendo transições ópticas entre estados de cauda e de onde inferimos a respeito da desordem topológica do material e;

3. *Região sub-gap* – correspondendo a transições entre estados localizados (*dangling bonds*) e estendidos (bandas de condução e de valência). Também se relaciona às vibrações de átomos leves na estrutura do material e/ou a modos ressonantes da estrutura da rede. A partir desta região é possível obter informações sobre a densidade de defeitos do material.

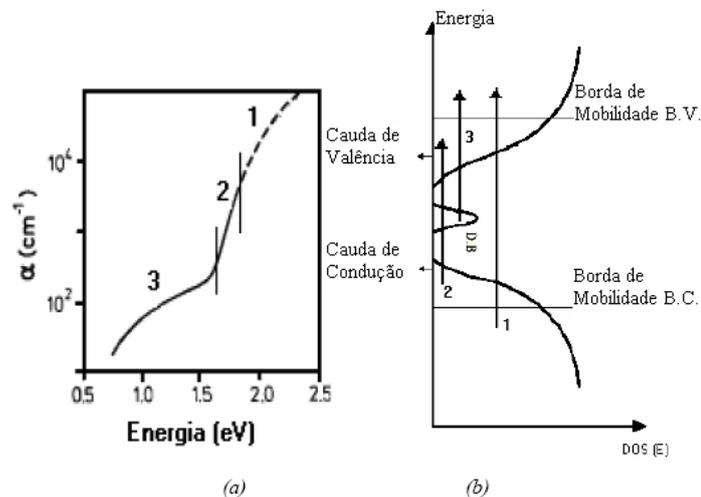


Figura 9 - (a) Espectro típico de um semiconductor amorfo com as três regiões de absorção óptica. **(b)** Diagrama esquemático ilustrando os principais mecanismos de absorção óptica em um semiconductor amorfo: (1) transições banda-a-banda, (2) transições entre estados de cauda, e (3) transições envolvendo defeitos profundos (*dangling bonds*).

A partir do espectro de absorção podemos determinar o *bandgap* óptico do filme diretamente a partir da energia correspondente ao coeficiente de absorção $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ou $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (*bandgap* óptico E_{03} e E_{04} , respectivamente). O comportamento de E_{03} e E_{04} indica modificações óptico-eletrônicas nos filmes em decorrência de tratamentos térmicos e/ou presença de altas concentrações de dopantes. Na Figura 10, por exemplo, temos representados o coeficiente de absorção em função da energia, com os valores de E_{03} e E_{04} indicados.

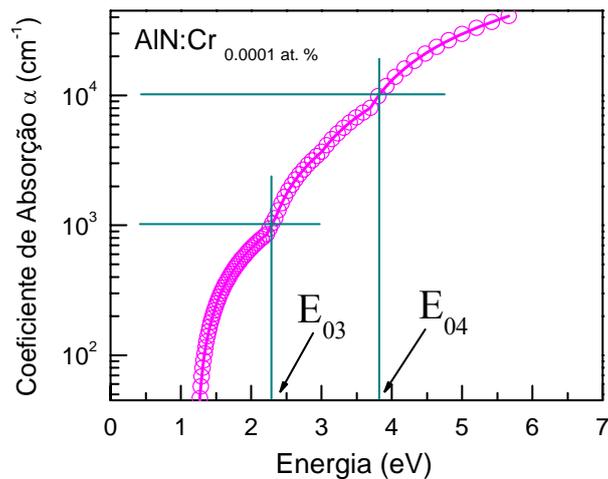


Figura 10 - Curva do coeficiente de absorção α versus energia do fóton para um filme de AlN dopado com Cr. Os bandgap ópticos E_{03} e E_{04} (correspondentes às energias para as quais os coeficientes de absorção são iguais a $\alpha = 10^3$ e 10^4 cm^{-1}) estão indicados na figura.

Outra forma de se expressar o *bandgap* óptico de filmes finos (ou amorfos) é através do chamado *gap* de Tauc (E_{Tauc}).³⁶⁻⁴⁰ Este método consiste em fazermos uma representação gráfica do tipo $(\alpha n E)^{1/2}$ ou $(\alpha E)^{1/2}$ versus E , onde: α é o coeficiente de absorção, n é o índice de refração, e E é a energia do fóton (Figura 11). O ponto de cruzamento entre a extrapolação da região linear de $(\alpha n E)^{1/2}$ ou $(\alpha E)^{1/2}$ e o eixo de energia indica o valor do *bandgap* óptico de Tauc (E_{Tauc}).

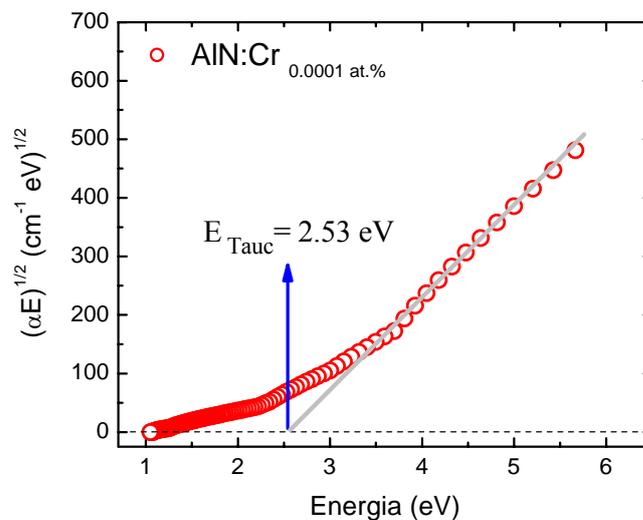


Figura 11 - Representação de $(\alpha E)^{1/2}$ em função da energia do fóton, para a determinação de E_{Tauc} para uma amostra de AlN:Cr_{0.0001} %. O valor do bandgap de Tauc corresponde à energia onde ocorre a intersecção entre a extrapolação da região linear de $(\alpha E)^{1/2}$ e o eixo horizontal.

No presente trabalho, estimamos a espessura e as constantes ópticas (índice de refração n e coeficiente de absorção α) dos filmes de AlN a partir dos espectros de transmissão e mediante o uso de um *software* chamado *PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach)*.^{41,42} Neste *software*, alguns parâmetros de entrada são necessários para o seu funcionamento, como por exemplo: o número de camadas existentes na amostra (filme, substrato, etc.); tipo de substrato adotado (sendo que o mesmo deve ser transparente na região de comprimento de onda escolhido); intervalo de comprimento de onda de interesse e, espessura estimada.

O *software* baseia-se na teoria de interferência de filmes finos,³² e através de processos interativos, procura reproduzir os espectros de transmissão obtidos experimentalmente. Uma vez alcançado este estágio (espectro experimental ~ espectro gerado), tem-se acesso à espessura e constantes ópticas do filme.

3.5 - FOTO-LUMINESCÊNCIA (PL)

As medidas de foto-luminescência foram realizadas no LFF em um equipamento *Renishaw micro-probe RM2000* (Figura 12). Como diferencial deste sistema vale mencionar: realização de medidas com auxílio de um microscópio óptico (resolução espacial de até ~ 500 nm), resolução espectral de 1 cm^{-1} , duas fontes de excitação (HeNe 632.8 nm e Ar⁺ 488.0 nm), filtros *Notch*, polarizadores, filtros neutros, detector CCD de Si, possibilidade de fazer imagens *Raman* e de PL, estágio motorizado para *mapping*, estágio criogênico (80–600 K), câmera de vídeo para gravação de micro-fotografias, etc.

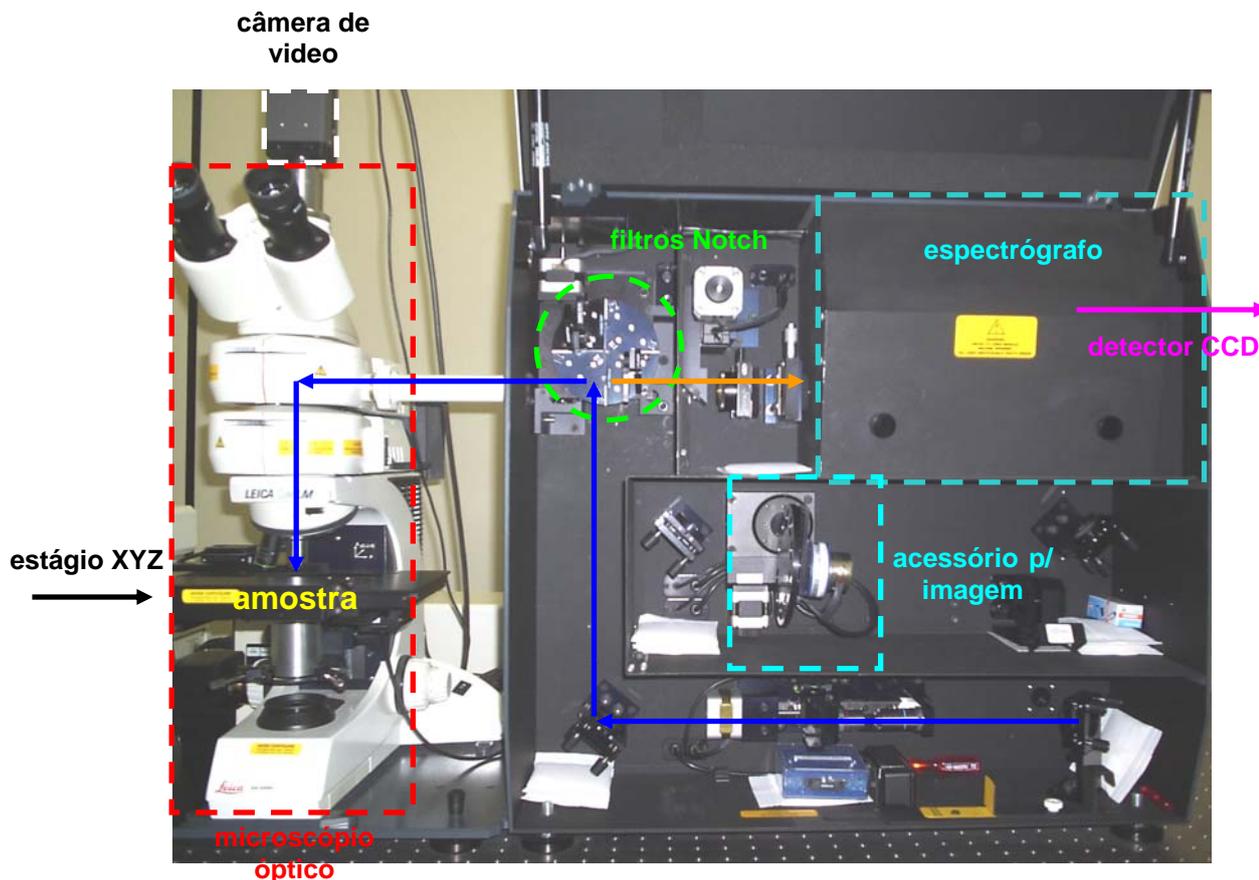


Figura 12 - Equipamento de micro-Raman pertencente ao LFF-IFSC utilizado nas medidas de fotoluminescência. Na foto estão indicados os principais componentes do sistema: câmera de vídeo, microscópio óptico, estágio motorizado XYZ, filtros Notch, acessório para imagens, espectrógrafo, detector CCD, etc.

A espectroscopia de foto-luminescência (ou PL – *PhotoLuminescence*) é de fundamental importância na investigação das propriedades ópticas de materiais. Além de fornecer informações relativas a processos óptico-eletrônicos, é capaz de detectar defeitos pontuais e impurezas.

Medidas de PL baseiam-se na excitação de amostras a partir de fótons com energia bem definida (geralmente um *laser*), e posterior detecção dos fótons emitidos. Nos semicondutores cristalinos, os fótons provenientes da fonte *laser* excitam elétrons da banda de valência até estados da banda de condução, por exemplo. Como os elétrons excitados encontram-se em uma situação energeticamente instável, eles podem fazer uma transição para um estado de menor energia a fim de alcançar o equilíbrio. Desta forma, a transição entre os níveis energéticos envolvidos pode ocorrer de maneira radiativa (emissão de um fóton com energia correspondente ao *bandgap* óptico do material – PL intrínseca, por exemplo), ou não-radiativa (através da geração de fônons ou processos térmicos).

Já nos semicondutores amorfos, os mecanismos de excitação e de recombinação devem levar em conta a inexistência de LRO* (*long range order*), bem como a presença de defeitos profundos (*dangling bonds*) e estados de cauda (*band tails*).^{43,44} Quando comparados ao caso cristalino, estes estados acabam por produzir diferenças significativas no sinal de foto-luminescência.^{45,46}

Tratamentos térmicos influenciam fortemente o sinal de foto-luminescência das amostras, uma vez que podem induzir modificações estruturais e/ou composicionais, por exemplo. Além disto, a presença de impurezas, concentração e tipo de material, são fatores determinantes na forma e intensidade do sinal de PL.¹³

* *Por ordem de longo alcance (LRO) entende-se a existência de periodicidade estrita (também chamada de invariância translacional) ao longo da estrutura do material. Materiais amorfos apresentam apenas ordem de curto alcance (SRO – short range order), na qual o arranjo regular dos átomos verifica-se apenas na vizinhança imediata de um átomo considerado. Grosso modo, a ordem de curto alcance determina o campo eletrostático no qual os átomos encontram-se sendo, portanto, responsável por várias das propriedades apresentadas pelo material em questão.*

Capítulo 4 - *Resultados Experimentais*

4.1 - CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Todos os filmes de AlN considerados neste trabalho foram preparados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência (Capítulo 3), a partir de um alvo de alumínio de 5” de diâmetro e um plasma à base de N₂. Como substratos utilizamos silício e quartzo cristalino os quais, após devidamente cortados e limpos, foram inseridos no porta-amstras da câmara de deposição.

Uma vez na câmara de deposição, o conjunto substratos + alvo (Al + Cr) passa a ser bombeado por um conjunto de bombas de vácuo (mecânica + difusora) até pressões da ordem de $\sim 10^{-6}$ Torr. Este processo leva cerca de ~ 4 horas, tempo suficiente para nos certificarmos de que tanto a eletrônica de controle quanto a temperatura dos substratos já se encontram estabilizadas. Tem início, então, o processo de deposição: inicialmente, e com os substratos devidamente protegidos (por intermédio de um *shutter*), a câmara é preenchida com gás nitrogênio (~ 0.2 mTorr); iniciamos o plasma mediante o acionamento do gerador de rádio frequência e procedemos ao *sputtering* do alvo de Al por cerca de 30 min (processo denominado pré-*sputtering*). Isto se faz necessário para garantir a limpeza da superfície do alvo, bem como para acompanhar a estabilidade do processo. Algumas das condições utilizadas durante as deposições dos filmes de AlN estão indicadas na Tabela 2.

Para os filmes dopados com Cr, todos os procedimentos se repetem, exceto pela inserção controlada de pequenos pedaços de Cr metálico, recobrando parcialmente o alvo de Al. Desta forma, as áreas ocupadas pelo Cr e Al no alvo, aliada ao *sputtering yield* Y^{27} de cada um (Y_{Al} e Y_{Cr}), determinam a [Cr]:

$$\frac{[Cr]}{[Al]} \cong \frac{A_{Cr}Y_{Cr}}{A_{Al}Y_{Al}} \quad (4.1)$$

onde A_{Al} corresponde à área exposta ao alvo de Al, A_{Cr} é a área ocupada pelos pedaços de Cr, $Y_{Cr} = 1.9$ átomos/ion, $Y_{Al} = 1.5$ átomos/ion.

Tabela 2 - Parâmetros referentes à deposição dos filmes de AlN.

Condições de Deposição	
Pressão de base	2.0×10^{-6} Torr
Pressão de deposição	0.2×10^{-3} Torr
Fluxo de N ₂	3.6 sccm*
RF <i>bias</i>	1.3 kV
RF <i>power</i>	100 W
Tempo de pré- <i>sputtering</i>	30 minutos
Tempo de deposição	~ 3.5 horas**
Temperatura do substrato	~ 200 °C

*sccm = *standard cubic centimeter per minute* – unidade de fluxo de gases

** para tempos desta ordem, a espessura dos filmes é de ~ 500 nm

Muito embora a alta pureza do alvo de Al utilizado (99.999%), e segundo a análise espectrográfica realizada pelo fabricante (*Cerac Inc.*), este costuma apresentar impurezas não intencionais tais como: Si (6.8 ppm), Cr (0.84 ppm), Ti (0.47 ppm), Mg (0.45 ppm), Cu (< 0.38 ppm), Fe (0.29 ppm). Isto faz com que nossos filmes de AlN puros, sejam não-intencionalmente dopados com uma [Cr] da ordem de ~ 0.0001 at.%.

4.2 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE COMPOSICIONAL

Enquanto a Equação (4.1) apresenta uma estimativa inicial da concentração de Cr nos filmes de AlN dopados, a sua composição final foi determinada a partir de medidas de micro-análise (EDS - *energy dispersive x-ray spectrometry*). Alguns detalhes relativos à técnica já foram apresentados no Capítulo 3.

A identificação das amostras bem como os valores das áreas recobertas por cromo (A_{Cr}) e as concentrações atômicas de cromo ([Cr]) estimadas e medidas por EDS, constam na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação e algumas características dos filmes de AlN dopados com Cr

Identificação	A_{Cr} (mm ²)	$[Cr]_{estimada}$ (at.%)	$[Cr]_{medida}$ (at.%)
AlN32	0	0.0001	(0.03)
AlN33	1	0.01	(0.08)
AlN34	2	0.02	(0.11)
AlN35	5	0.05	(0.11)
AlN37	10	0.1	0.21
AlN38	50	0.5	0.56
AlN39	100	1.0	1.05
AlN40	200	2.0	1.50
AlN41	150	1.5	1.10
AlN42	500	5.0	3.33

() Levando-se em conta o limite de detecção do EDS utilizado (~ 0.2 at.%), estes valores não são confiáveis. Portanto, não foram considerados na Figura 13.

A Figura 13 apresenta espectros de EDS com algumas das principais linhas de emissão de raios-x para filmes contendo ~ 0.0001 e 3.33 at.% de Cr [Figura 13 (a)]. A $[Cr]$ determinada experimentalmente por EDS em função da área do alvo recoberta por Cr durante a deposição dos filmes está ilustrada na Figura 13 (b).

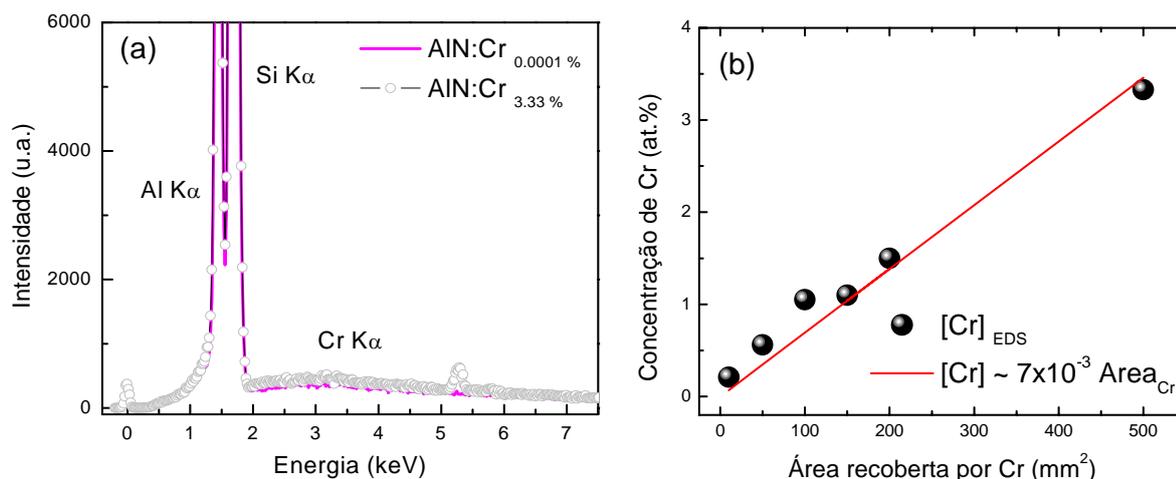


Figura 13 - (a) Espectros de EDS de filmes de AlN não-intencionalmente dopado (linha sólida) e dopado com ~ 3.33 at.% Cr (símbolos). As medidas foram feitas sobre filmes não tratados termicamente e depositados sobre substratos de c-Si. As principais linhas de emissão de raios-x estão indicadas na figura. **(b)** Concentrações atômicas de Cr em função da área do alvo recoberta por Cr durante a deposição: medida por EDS (símbolos) e respectiva regressão linear (linha vermelha). As análises referem-se a filmes sem tratamento térmico.

É importante ressaltar que, nas considerações seguintes, usaremos sempre os valores medidos por EDS quando mencionarmos as concentrações de Cr.

4.3 - MEDIDAS DE TRANSMISSÃO ÓPTICA

Estudos da transmissão óptica de filmes semicondutores amorfos são de extrema importância, uma vez que é possível controlar (ou modular) o *bandgap* óptico destes materiais a partir de variações na composição química e/ou mediante tratamento térmico. Ainda, juntamente com espectros de fotoluminescência, são poderosas ferramentas na investigação da estrutura eletrônica de semicondutores amorfos.^{47,48}

Espectros típicos de transmissão óptica de filmes de AlN depositados em substratos de quartzo cristalino são apresentados nas Figuras 14 e 15. A partir dos espectros da Figura 14 fica evidente que, à medida que aumentamos a concentração de cromo, os espectros experimentam uma redução na transmissão óptica máxima bem como um deslocamento para a direita (*red-shift*), sugerindo o fechamento do *bandgap* óptico.

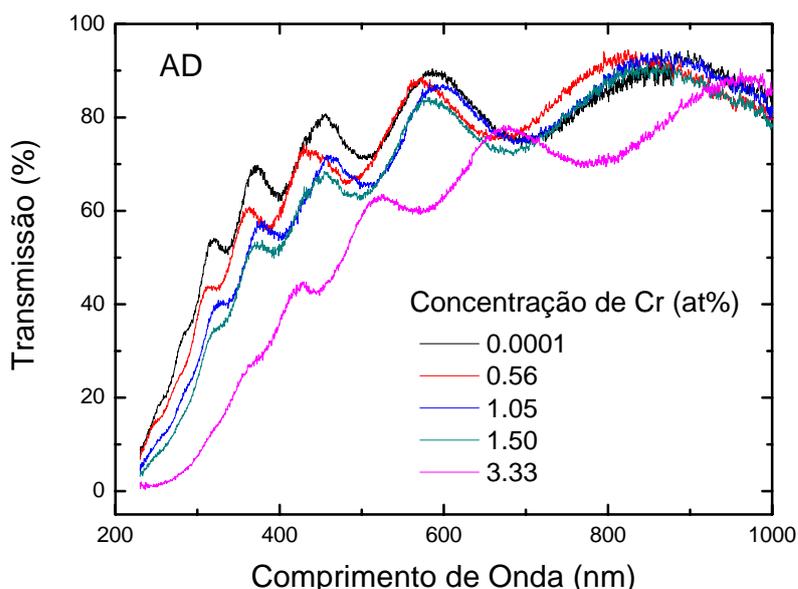


Figura 14 - Espectros de transmissão óptica de filmes de AlN, sem qualquer tratamento térmico (AD), com concentrações crescentes de Cr.

À medida que os filmes são submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas crescentes, os espectros sofrem um aumento na transmissão óptica, com um subsequente *blue-shift*, indicando uma abertura no *bandgap* óptico. Este efeito está representado na Figura 15 para três amostras com diferentes concentrações de cromo, onde é possível notar o aumento na transmissão óptica em cada uma delas. Efeitos semelhantes (aumento da transmissão óptica e *blue-shift* com os tratamentos térmicos) são igualmente verificados em amostras com concentrações de Cr intermediárias àquelas representadas na Figura 15.

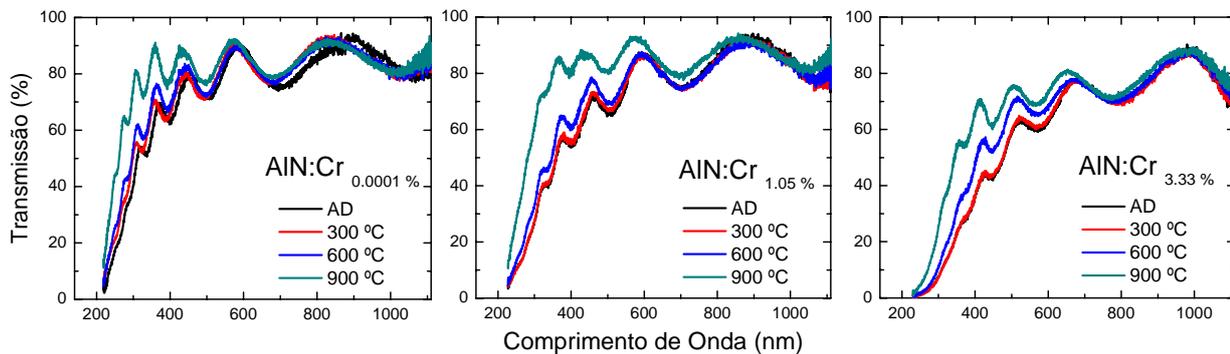


Figura 15 - Espectros de transmissão óptica de filmes de AlN:Cr tratados termicamente a 300, 600 e 900 °C. As concentrações de Cr estão indicadas nas figuras.

A partir das Figuras 14 e 15 fica claro que tanto a concentração de cromo como o tratamento térmico têm efeito direto sobre as propriedades ópticas dos filmes de AlN. Tal comportamento foi investigado quantitativamente com o auxílio do *software PUMA*.⁴¹

Conforme mencionado no Capítulo 3, o *software PUMA* fornece o coeficiente de absorção α a partir de espectros de transmissão óptica. A Figura 16 apresenta o $\alpha(E)$ para algumas das amostras consideradas neste trabalho, onde podemos observar os valores dos *bandgap* ópticos E_{03} e E_{04} .

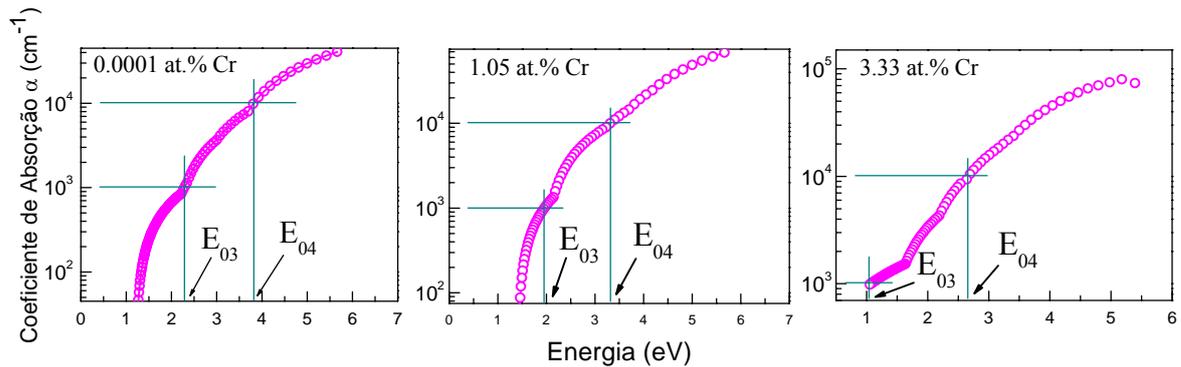


Figura 16 - Coeficiente de absorção α obtido através do software PUMA para algumas amostras de AlN depositadas sobre quartzo, com diferentes [Cr] e sem tratamento térmico. Os valores dos bandgap ópticos E_{03} e E_{04} , mostrados na figura, são obtidos diretamente a partir das energias correspondentes aos coeficientes de absorção $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e 10^4 cm^{-1} .

Além dos valores de E_{03} e E_{04} determinamos, também, o gap de Tauc.³⁶⁻⁴⁰ Na Figura 17 representamos os valores de E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} e notamos que eles são auto-consistentes entre si, tal que, $E_{04} > E_{\text{Tauc}} > E_{03}$.

Em perfeito acordo com as análises qualitativas iniciais verificamos, ainda, que tais valores de *bandgap* aumentam com o tratamento térmico e diminuem com a [Cr], salvo pequenas variações devidas a erros experimentais e envolvendo o software PUMA.

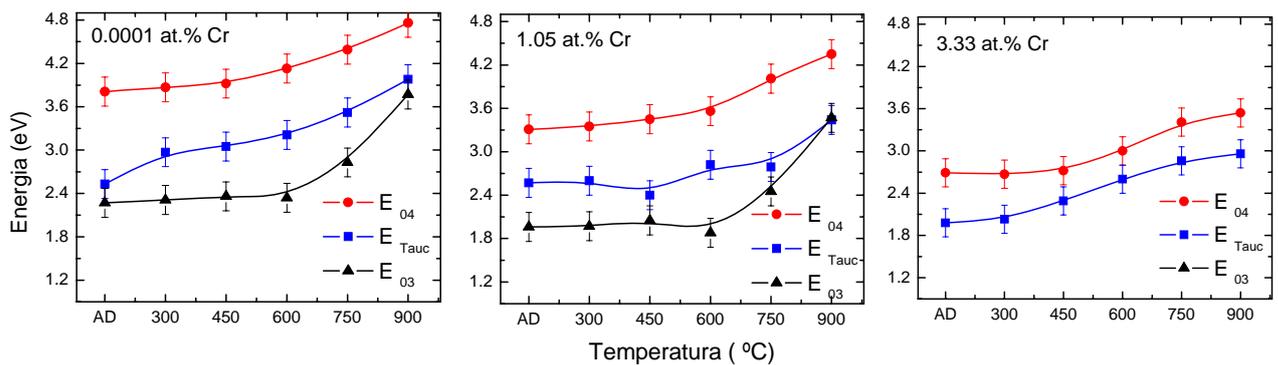


Figura 17 - Representação dos bandgap ópticos E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} para amostras com diferentes [Cr] em função do tratamento térmico. As linhas unindo os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Para as amostras com maior concentração de Cr, o software PUMA não foi capaz de reproduzir (eficientemente) os espectros de transmissão para energias menores que $\sim 1.5 \text{ eV}$.

4.4 - MEDIDAS DE FOTO-LUMINESCÊNCIA (PL)

De maneira análoga às medidas de transmissão óptica, a técnica de foto-luminescência (PL) foi utilizada para investigar as propriedades eletrônicas dos filmes de AlN:Cr. Grosso modo, o emprego desta técnica permite analisar os processos pelos quais elétrons excitados (geralmente por uma fonte de radiação *laser*) recombinaem.

A investigação procurou analisar variações na composição química e/ou modificações estruturais devidas à concentração do dopante e aos tratamentos térmicos. Para esta série de medidas, consideramos os filmes depositados em substratos de c-Si: sem tratamento (AD - *as deposited*), e submetidos a tratamentos térmicos cumulativos (15 min cada), em uma atmosfera de O₂ a 300, 450, 600, 750, 900 e 1050 °C.

A Figura 18 apresenta espectros de PL para três amostras com diferentes concentrações de Cr, sem tratamento térmico e tratadas a 450 e 900 °C. Além de grandes variações na intensidade do sinal de PL, é possível verificar mudanças no formato dos espectros.

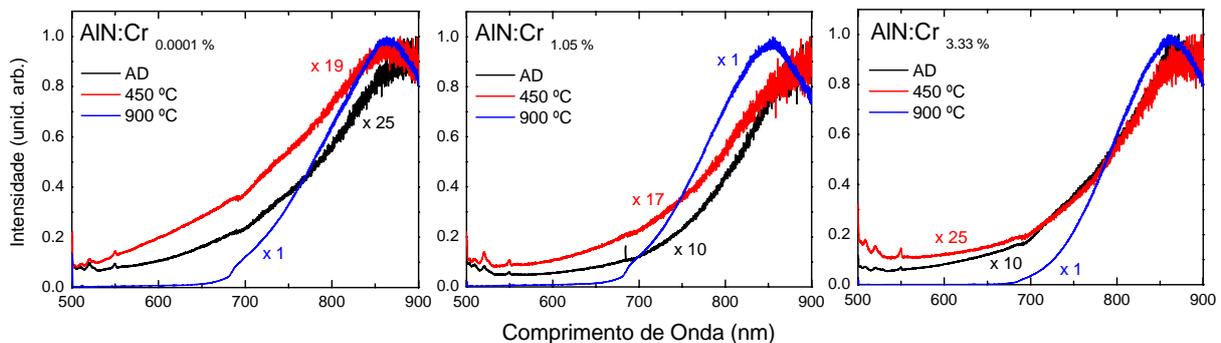


Figura 18 - Espectros de foto-luminescência de filmes de AlN dopados com Cr: sem tratamento térmico (AD) e tratados a 450 e 900 °C. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente sob excitação de 488 nm. Foram, ainda, corrigidos pela resposta do sistema e normalizados para fins comparativos (note os fatores multiplicativos ao lado de cada espectro). As contribuições por volta de 500-550 nm referem-se ao sinal Raman devido ao substrato de c-Si e a ligações N–Al–N.

Tratamentos térmicos a ~ 1050 °C induzem o aparecimento de estruturas na superfície dos filmes, às quais está associado um sinal de PL bastante intenso e definido. Na Figura 19 podemos observar este fenômeno para um filme de AlN com ~ 0.0001 at.% de Cr sob

excitação de um *laser* de Ar^+ (488.0 nm) em temperatura ambiente. A figura apresenta, ainda, uma micro-fotografia que ilustra a presença das micro-estruturas formadas, bem como o sinal de PL tipicamente verificado devido a estas micro-estruturas e à sua volta.

Aproveitando a existência de um sinal de PL altamente localizado (associado à presença das micro-estruturas), foi possível obter uma imagem de foto-luminescência. Neste caso, o diâmetro do *laser* de excitação é aumentado de $\sim 1 \mu\text{m}$ para $\sim 30 \mu\text{m}$ e os fótons originários do processo de foto-luminescência são direcionados para um filtro passa-banda ($\sim 20 \text{ nm}$) centrado em $\sim 693 \text{ nm}$. Apenas os fótons com este comprimento de onda, e associados às micro-estruturas, conseguem chegar a um detector CCD onde deixam registradas sua intensidade e respectiva posição espacial (sobre a superfície da amostra). Um resultado típico deste tipo de imagem de PL está representado na Figura 19 deixando evidente a alta localização espacial das micro-estruturas formadas a partir dos filmes de AlN dopados com Cr.

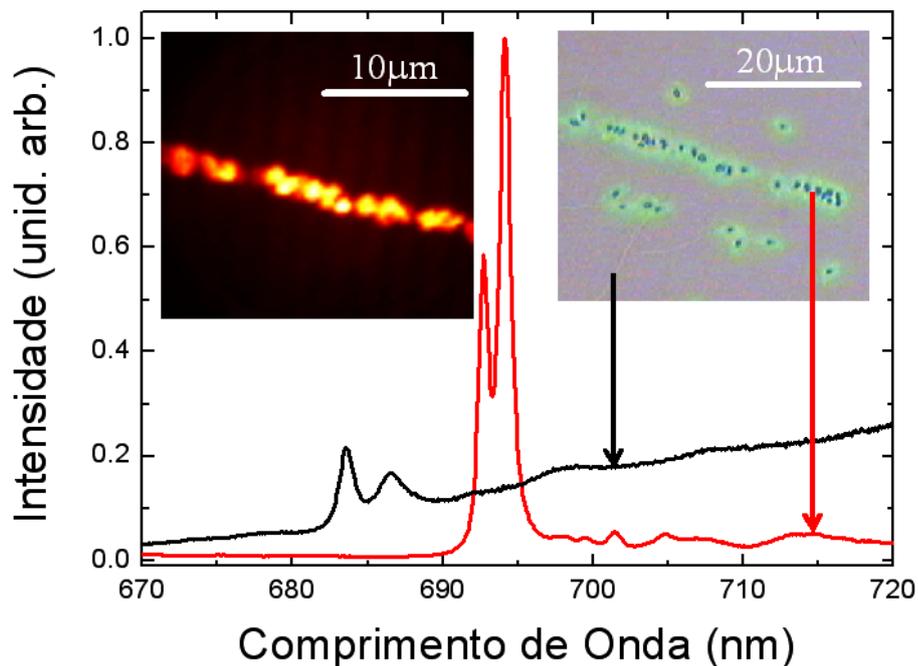


Figura 19 - Espectro de PL, à temperatura ambiente, para diferentes regiões (conforme micro-fotografia à direita) de um filme de AlN contendo $\sim 0.0001 \text{ at.}\%$ de Cr. O filme foi tratado termicamente até $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ e a luminescência foi obtida sob excitação em 488 nm. Em detalhe à esquerda da figura está ilustrada uma imagem de foto-luminescência considerando-se a emissão das micro-estruturas em $\sim 693 \text{ nm}$.

Devido às suas características eletrônicas, as transições R_1 e R_2 são profundamente influenciadas pela temperatura² e, sendo assim, medidas de PL em função da temperatura de medida se fazem extremamente necessárias para a classificação das regiões dentro e fora das micro-estruturas. Permite, ainda, inferir a respeito da origem do sinal em ~ 693 nm: se associado ao Cr^{3+} como no rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), ou não.

Estes resultados serão melhores discutidos no Capítulo 5, onde mostraremos como é possível a identificação destas micro-estruturas como sendo cristais de rubi e como a temperatura de medida influencia a posição e largura dos picos tanto para a região interna quanto externa às micro-estruturas.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas em todas as amostras consideradas neste estudo, em todos os estágios de tratamento pós-deposição (AD – 1050 °C). Contudo, e devido à baixa atividade Raman das ligações Al–N e Al–O, não foi possível chegar a qualquer resultado concreto. Estudos anteriores envolvendo microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução,⁶ no entanto, atestam a existência de aglomerados de Al_2O_3 e AlN cristalinos dispersos em uma matriz de AlN amorfo para os filmes tratados a ~ 1050 °C.

Capítulo 5 - *Discussão*

Conforme mencionamos no Capítulo 2 (*Íons Cr^{3+} em Matrizes Sólidas*) e apresentamos no Capítulo 4 (*Resultados Experimentais*), tanto a concentração de cromo quanto a realização de tratamentos térmicos induzem significativas modificações nas propriedades opto-eletrônicas dos filmes de AlN dopados com Cr. Desta forma, torna-se evidente a importância de uma investigação sistemática e criteriosa de nossas amostras, utilizando-se diferentes técnicas experimentais.

Os filmes considerados neste trabalho tiveram suas condições de deposição (temperatura do substrato, pressão parcial de nitrogênio, potência de rádio frequência, etc.) baseadas em trabalhos anteriores.^{5,6} Estes estudos preliminares mostraram que tais condições e método adotados produzem filmes estequiométricos (concentração de nitrogênio em torno de 50 at.%) e amorfos, como indicados por medidas de XPS⁴⁹ e Raman, respectivamente.⁶

É importante lembrar que os trabalhos preliminares limitaram-se a uma única concentração de Cr (~ 0.8 ppm), advinda do alvo de alumínio utilizado no processo de *sputtering*, que apesar de ter 99.999 % de pureza apresenta traços de Cr em sua composição.

Como esperado, condições de deposição semelhantes produziram filmes com características similares. No entanto nosso estudo visou à investigação de filmes com diferentes concentrações de Cr e os tópicos que se seguem mostram os efeitos causados por este aumento na [Cr] e pelos tratamentos térmicos.

5.1 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO NA ENERGIA DO BANDGAP

O efeito do aumento da concentração de cromo nas propriedades opto-eletrônicas dos filmes pode ser observado através de medidas de transmissão óptica, por exemplo. A Figura 20 mostra os resultados para filmes contendo ~ 0.0001 , 1.05 e 3.33 at.% de Cr, onde é possível notar uma sensível diferença nas bordas da absorção óptica e uma diminuição da transmissão, proporcional ao aumento da concentração de Cr. Este resultado é esperado considerando-se que à medida que o Cr vai sendo incorporado na matriz de AlN, ocorre um

aumento na absorção de luz devido ao surgimento de novos estados eletrônicos (associados à presença de impurezas).

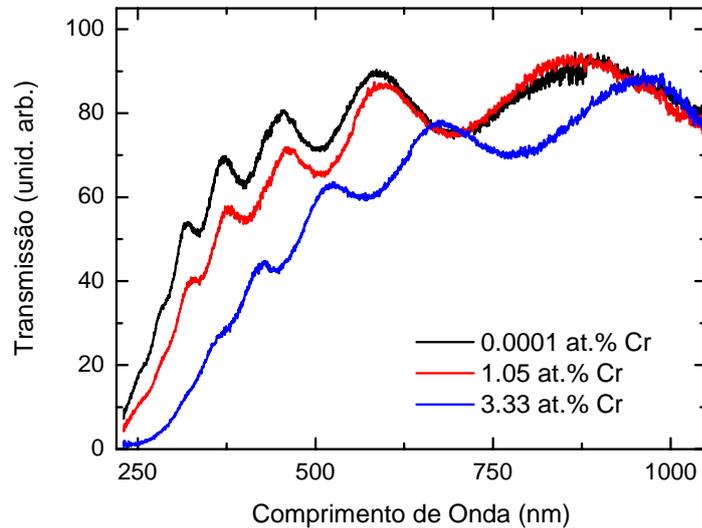


Figura 20 - Espectros de transmissão óptica em filmes sem tratamento térmico (AD) com diferentes concentrações de Cr: ~ 0.0001 , 1.05 e 3.33 at.%. Note o deslocamento na absorção óptica com o aumento da [Cr]. As franjas originam-se de efeitos de interferência da luz entre o filme e o substrato de quartzo.

5.2 - INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ENERGIA DO BANDGAP

A realização de tratamentos térmicos a temperaturas crescentes promoveu modificações nos espectros de transmissão óptica de todos os filmes, independentemente da concentração de Cr. A Figura 15 (apresentada no Capítulo 4), por exemplo, ilustra o fenômeno de abertura do *bandgap*. A figura a seguir (Figura 21) ilustra claramente o efeito dos tratamentos térmicos para filmes de AlN com três concentrações distintas de Cr, e tratados termicamente.

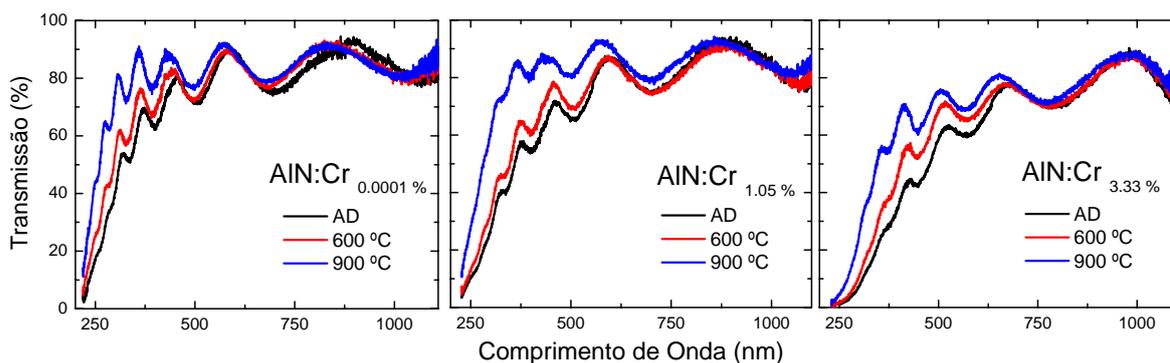


Figura 21 - Espectros de transmissão óptica de filmes de AlN, sem tratamento térmico (AD) e após tratamento térmico a 600 e 900 °C por 15 minutos. As concentrações de Cr estão indicadas na Figura. É interessante notar o comportamento da transmissão óptica conforme incorporamos Cr na matriz de AlN, bem como o aumento da mesma quando elevamos a temperatura do tratamento térmico, independentemente da concentração de Cr.

O tratamento térmico dos filmes amorfos ocasiona um rearranjo estrutural e/ou a difusão dos átomos de nitrogênio favorecendo o desenvolvimento de uma matriz de AlN menos desordenada. O tratamento sob uma atmosfera de oxigênio deve também influenciar as características da absorção óptica devido à formação de ligações mais energéticas Al–O, por exemplo.⁵⁰

5.3 - O TRATAMENTO TÉRMICO E A FORMAÇÃO DE MICRO-ESTRUTURAS

Conforme mencionamos no Capítulo anterior (*Resultados Experimentais*) e ilustramos através das Figuras 18 e 19, a realização de tratamentos térmicos a altas temperaturas (1050 °C), sob uma atmosfera rica em oxigênio, favorece a formação de ligações entre Al–O e subsequente formação de micro-estruturas luminescentes (distribuídas aleatoriamente na superfície dos filmes de AlN). Tais estruturas, conforme apresentaremos em detalhe logo em seguida, apresentam emissão em ~ 693 nm correspondente a íons Cr^{3+} inseridos em uma matriz de Al_2O_3 (ou rubi). A realização de tratamentos térmicos a temperaturas menores que 1050 °C não favorece o surgimento destas micro-estruturas e o sinal de PL destas amostras caracteriza-se por uma emissão de banda larga. Em alguns casos, verificamos um sinal de PL relativamente bem definido em ~ 685 nm que, baseados em trabalhos anteriores,^{5,6} atribuímos

a íons Cr^{3+} inseridos em uma matriz rica em nitrogênio. Seu sinal e comportamento são analogamente intensos e dependentes da temperatura de medida. Suas características espectrais, no entanto, não se assemelham a qualquer outra forma de emissão devida a íons Cr^{3+} reportada até então na literatura.⁶

As seções a seguir discutem o comportamento do sinal luminescente com o aumento da concentração de cromo e com a variação na temperatura de medida.

5.3.1 - A CONCENTRAÇÃO DE CROMO E O SINAL DE FOTO-LUMINESCÊNCIA

O aumento da concentração de Cr induz o aumento na intensidade de PL das nossas micro-estruturas até um valor máximo em ~ 1.05 at.% de Cr, o qual praticamente extingue-se para concentrações maiores.

Em princípio, um aumento da concentração de um centro opticamente ativo em um dado material deve ser acompanhado por um aumento na intensidade de luz emitida. Isto pode ser devido, por exemplo, a um aumento no número de centros absorvedores e/ou emissores de radiação. Este processo, contudo, não ocorre indefinidamente e, a partir de uma concentração específica (típica para cada centro opticamente ativo e matriz) verifica-se aquilo que chamamos de *quenching*, ou extinção, da luminescência. Em outras palavras, a intensidade do sinal de luminescência aumenta com a concentração até atingir um valor ótimo, acima do qual é bruscamente suprimida. Via de regra o *quenching* de PL está associado aos processos de transferência de energia presentes no sistema, às características do centro considerado e, principalmente, à sua concentração relativa.^{10,13,51} Em geral, costuma-se definir dois tipos principais de mecanismos de *quenching*:

- 1.) Devido à eficiência da transferência de energia, a energia de excitação pode migrar sobre um grande número de centros antes de ser emitida. No entanto, mesmo para os cristais mais puros, há sempre certa concentração de defeitos ou íons que podem agir como aceitadores e, então, a energia de excitação pode finalmente ser transferida entre eles. Estes centros podem relaxar para o seu estado fundamental por emissão de fótons ou por emissão infravermelha. Então, eles atuam como um coletor de energia dentro

da cadeia de transferência e a luminescência torna-se diminuída ou extinta (*quenched*). Estes tipos de centros são chamados de *killers* ou *quenching traps*.

- 2.) O *quenching* devido à concentração pode ser produzido sem migração real de energia de excitação entre os centros luminescentes. Isto ocorre quando a energia de excitação é perdida a partir do estado emissor por um mecanismo de relaxação cruzada. Este tipo de mecanismo de relaxação ocorre por transferência de energia ressonante entre dois centros adjacentes idênticos, devido a um nível de energia particular destes centros.

Como o mecanismo de *quenching* deriva de processos de transferência de energia, o tempo de decaimento dos centros emissores é reduzido quando este toma vez. Em geral, esta redução do tempo de decaimento é mais fácil de medir que a redução na eficiência quântica (razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos). Na verdade, a maneira mais fácil de detectar o *quenching* de luminescência é analisando o tempo de vida dos centros excitados em função da concentração. A concentração crítica é aquela na qual o tempo de vida começa a ser reduzido.

Finalmente, é importante mencionar que além da possibilidade de transferência de energia, uma alta concentração de centros pode conduzir a novos tipos de centros, como *clusters* formados por agregação ou coalescência de centros individuais. Então, estes novos centros podem ter um diagrama de níveis diferente daquele de centros isolados, dando origem a novas bandas de absorção e emissão. Isto é, naturalmente, outro mecanismo indireto de *quenching* da luminescência de centros isolados.

A fim de obter maiores subsídios a respeito do efeito da concentração de Cr na intensidade do sinal de PL das micro-estruturas produzidas, a Figura 22 (a) é apresentada. Nela podemos notar o aumento do sinal de PL com o aumento da concentração de Cr e sua queda brusca para valores acima de ~ 1.05 at.%. A intensidade do sinal luminescente está representada para as chamadas linhas de zero fônon identificadas como R_1 e R_2 , características do Cr^{3+} em Al_2O_3 . Os valores da literatura para estas linhas, à temperatura ambiente, são 693.7 e 692.2 nm, respectivamente.⁶

Na Figura 22 (b) temos representada a intensidade do sinal de PL para a região adjacente às micro-estruturas de rubi. Neste caso o máximo da intensidade do sinal de luminescência ocorre para uma concentração de ~ 0.56 at% de cromo.

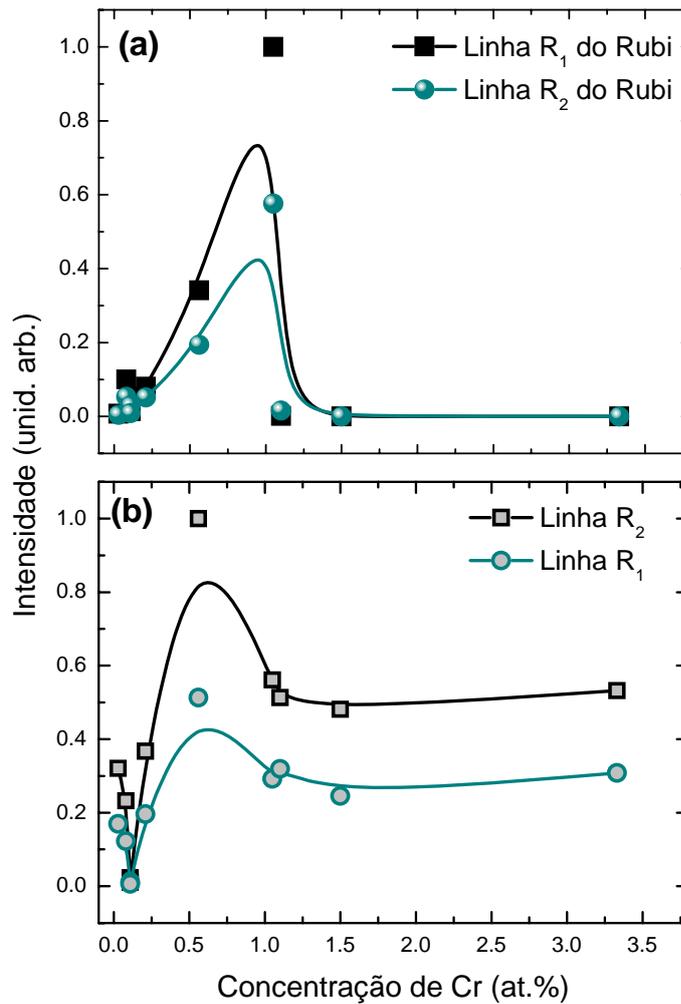


Figura 22 - Intensidade de foto-luminescência em função da concentração de Cr: (a) dentro e (b) fora das micro-estruturas. As medidas de PL foram conduzidas em temperatura ambiente e os filmes foram tratados até 1050 °C. Em (a) as linhas R_1 e R_2 referem-se à emissão do rubi em 693.4 e 692.4 nm, respectivamente, para $[Cr] \sim 1.05$ at.%. Em (b) as linhas R_1 e R_2 correspondem à emissão fora das micro-estruturas, e seus valores são 686.5 e 683.7 nm, respectivamente, para $[Cr] \sim 0.56$ at.%. Os espectros foram normalizados para efeito de comparação. As linhas são apenas guias para os olhos.

Os valores da intensidade de PL apresentados pelas micro-estruturas de rubi [Figura 22 (a)] tendem a ser aproximadamente 5 a 10 vezes maiores que aqueles exibidos pela região adjacente [Figura 22 (b)]. Para as micro-estruturas [Figura 22 (a)], alcançadas após tratamento térmico a 1050 °C e possuindo uma espessura de 0.5 μm de filme de AlN, a $[Cr]$ de ~ 1.05 at.% apresenta os melhores resultados de PL.

O processo de *quenching*, detalhado anteriormente e ilustrado pela Figura 22, não ocorre para os casos em que a concentração de íons ativos e a temperatura são baixas. A alta

concentração de Cr^{3+} reforça as interações de curto-alcance consideravelmente, tanto para as regiões dentro como para aquelas fora das micro-estruturas. A aparência das mesmas é determinada pelos detalhes da preparação e tratamento térmico das amostras, tais como: concentração de Cr, número de espécies reativas de oxigênio disponível, temperatura e duração dos processos de tratamento térmico. Trabalhos anteriores verificaram que filmes de AlN não intencionalmente dopados com Cr e submetidos a tratamento térmico (1050 °C) por intervalos maiores que 15 minutos apresentam um aumento na densidade das micro-estruturas de rubi.⁶

Aliado ao comportamento de *quenching* ilustrado na Figura 22 (a), o espectro de fotoluminescência das micro-estruturas de rubi apresenta picos extras que surgem em decorrência do aumento da concentração de Cr. A primeira observação experimental destas chamadas linhas satélites de Cr^{3+} foi feita por Schawlow *et al.* em 1959.⁵² De acordo com estes autores as linhas não são devidas ao Cr individual, mas aos íons cromo emparelhados ou com algum defeito cristalino. Apropriadamente estas linhas satélite são chamadas de troca-acoplamento de pares de íons Cr.

O trabalho pioneiro de Schawlow *et al.* foi seguido por várias investigações tentando identificar precisamente a origem e as principais características das linhas satélites acima mencionadas. Parte destes estudos é baseada em análises teóricas, e a maioria das técnicas experimentais empregadas envolve piezo-espectroscopia e excitação seletiva, por exemplo.⁵³ O consenso geral é que a identificação de cada um dos pares envolvendo o mecanismo de troca-acoplamento é extremamente difícil.

A baixas temperaturas, a luminescência de cristais de rubi contendo ~ 0.01 wt.% de Cr_2O_3 é dominada por duas linhas estreitas correspondentes aos íons Cr^{3+} simples (centros S).² O aumento da concentração de Cr resulta em linhas (satélites) adicionais, também denominadas de linhas-N, as quais originam-se da troca-acoplamento de pares de Cr^{3+} (centros P). Conforme a concentração de Cr vai aumentando, a emissão de luz das linhas-N torna-se relativamente intensa comparada às linhas-R, uma clara indicação da formação de pares de Cr^{3+} e da transferência de energia dos íons simples para pares. Para quantidades ainda maiores de Cr (> 1 wt.%), o sinal de foto-luminescência é principalmente uma banda de emissão larga centrada em aproximadamente 745 nm devido a tríades e *clusters* maiores de íons Cr^{3+} .⁵⁴ Todas estas contribuições foram verificadas em nossas micro-estruturas e podem ser melhor visualizadas na Figura 23.

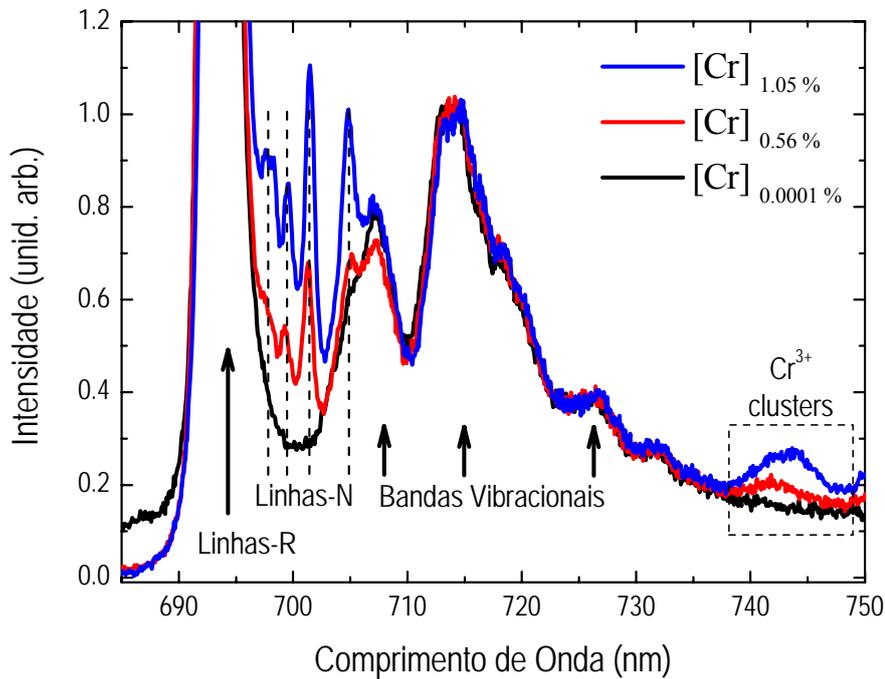


Figura 23 - Espectro de PL à temperatura ambiente de micro-estruturas de rubi contendo ~ 0.0001, 0.56 e 1.05 at.% de Cr, como indicado na Fig. Note o desenvolvimento dos seguintes picos conforme aumentamos a [Cr]: linhas-R (ou centros S) em 693.4 e 692.4 nm; linhas-N (ou centros P) em 698, 699.5, 701.5 e 704.8 nm; e a contribuição da banda-larga em ~ 740-750 nm. As bandas vibracionais relacionadas com as linhas-R são também indicadas (picos em 707, 715 e 727 nm). O espectro foi normalizado (em 715 nm) para efeitos de comparação.

A Figura 23 ilustra o espectro de PL de micro-estruturas de rubi alcançado após tratamento térmico (15 minutos a 1050 °C) de três amostras de AlN com diferentes concentrações de Cr: ~ 0.0001, 0.56 e 1.05 at.%. É evidente a partir da figura, a presença das linhas R₁ e R₂ (em 693.4 e 692.4 nm) e suas respectivas bandas vibracionais (em 707, 715 e 727 nm). Com o aumento do conteúdo de cromo fica claro o desenvolvimento das seguintes contribuições: linhas-N (em 698, 699.5, 701.5 e 704.8 nm), e a banda larga em ~ 740-750 nm devido aos grupos de íons Cr³⁺.

Quantidades ainda maiores de cromo que as apresentadas na Figura 23 produzem mal-definidas (ou nenhuma) contribuição relacionada às linhas satélites de Cr³⁺. A estes níveis de concentração de Cr a intensidade das linhas R e N são consideravelmente reduzidas (em uma clara alusão ao mecanismo de *self-quenching*) e o espectro de PL é dominado pelas transições de baixo campo-cristalino (que será melhor detalhado a seguir).

Podemos inferir desta forma que, o excesso de cromo além de influenciar o *bandgap* óptico dos filmes (Figura 17 – Capítulo 4), impede a formação das micro-estruturas e, mais importante, as suas características de PL.

5.3.2 - FOTO-LUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE MEDIDA

Devido às interações entre fônons acústicos e níveis eletrônicos, as transições R_1 e R_2 do Cr^{3+} , inserido em uma matriz de Al_2O_3 ou rica em nitrogênio, são profundamente influenciadas pela temperatura.² A Figura 24 mostra os espectros de foto-luminescência dentro e fora das micro-estruturas em função da temperatura de medida para três filmes de AlN contendo: ~ 0.0001 , 1.05 e 3.33 at.% de Cr, onde a influência da temperatura tanto na posição quanto na largura dos picos é evidente.

É importante notar, ainda, que:

- 1.) A emissão de luz provinda das micro-estruturas [Figura 24 (a)] é caracterizada, principalmente, pelas transições de zero-fônon (ou linhas-R) em ~ 693 nm e pela presença de bandas vibracionais;
- 2.) Fora das micro-estruturas [Figura 24 (b)] é evidente a presença de transições de zero-fônon (agora localizadas em ~ 685 nm), algumas transições vibracionais, e um largo e intenso sinal de PL devido aos efeitos de baixo campo cristalino;
- 3.) O aumento da concentração de Cr para ~ 1.05 at.% dá origem a características diferentes dentro [Figura 24 (c)] e fora [Figura 24 (d)] das micro-estruturas, e a intensidade do sinal de PL torna-se consideravelmente reduzida para a região fora das micro-estruturas;
- 4.) Um comportamento similar é observado para o filme de AlN contendo ~ 3.33 at.% de Cr [Figura 24 (e)] no qual as micro-estruturas e correspondente sinal de PL são quase ausentes, mas a intensidade associada às transições de baixo campo cristalino são significativamente reforçadas, e;
- 5.) Para todas as concentrações de Cr investigadas, o aumento da temperatura de medida influencia a forma do sinal de PL e a posição das transições de zero-fônon (dentro e fora das micro-estruturas).

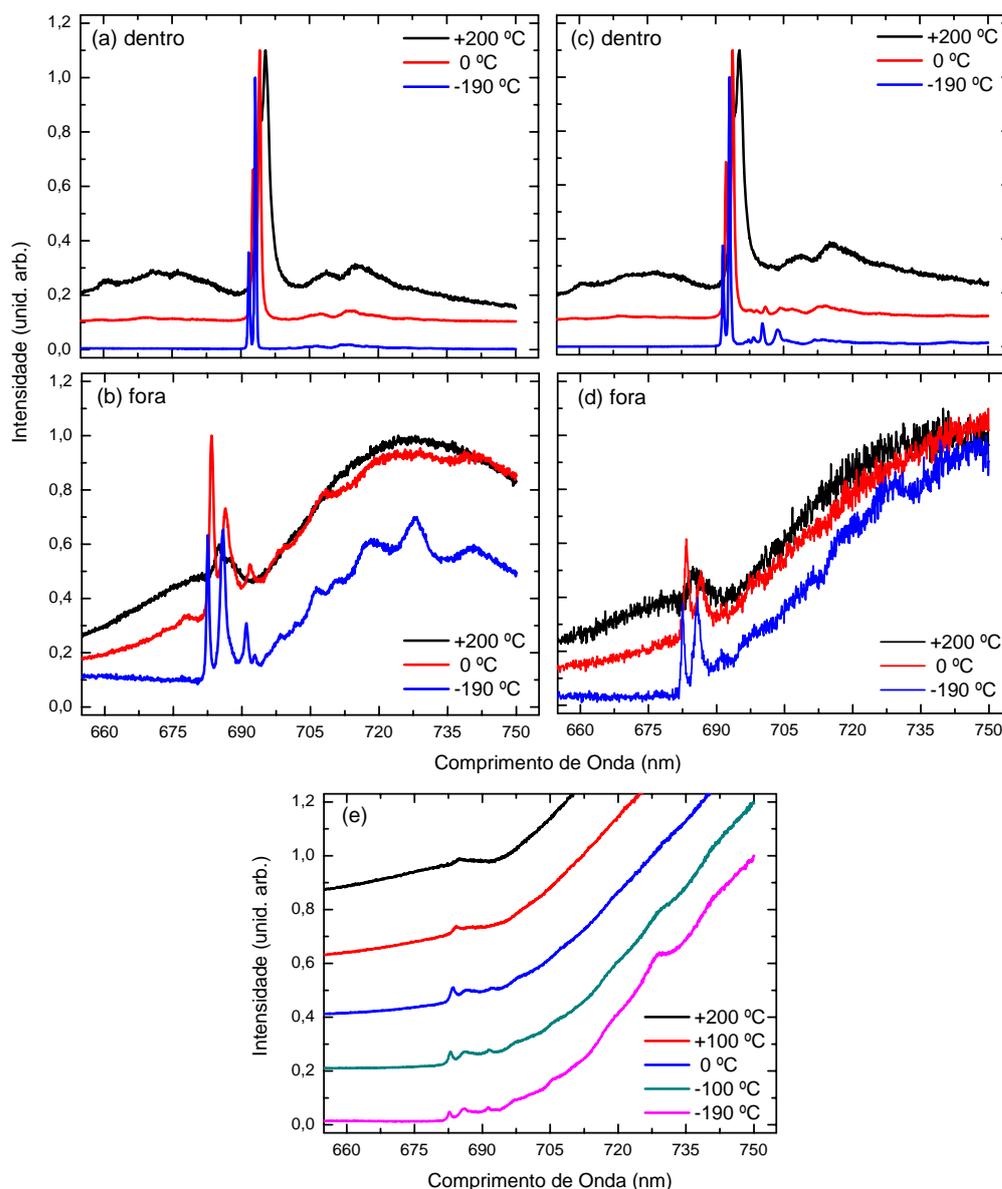


Figura 24 - Espectros de foto-luminescência de filmes de AlN com diferentes concentrações de Cr, tratados até 1050 °C em função da temperatura de medida. A excitação foi de 488 nm. A região de medida (dentro e fora das micro-estruturas), bem como as temperaturas, estão indicadas na Figura. (a) e (b) referem-se ao filme com ~ 0.0001 at.% de Cr, (c) e (d) ao filme com ~ 1.05 at.% de Cr e (e) ao filme com ~ 3.33 at. % de Cr. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para efeitos de comparação.

Conforme mencionamos anteriormente, a maioria destas características origina-se do campo cristalino experimentado pelos íons Cr^{3+} e serão discutidas em sequência.

Considerando-se o caráter dos orbitais eletrônicos $3d$ parcialmente preenchidos, e sob uma simetria octaédrica distorcida, ambas as transições, linhas-R e vibrônicas, associadas aos íons Cr^{3+} são altamente dependentes da relaxação eletrônica entre os níveis 4T_2 e 2E . Tal

processo de relaxação é muito rápido e influenciado pela energia de separação: $\Delta\varepsilon = E(^4T_2) - E(^2E)$.¹⁰ Como resultado, sob condições de alto campo cristalino (*HF – High Crystal-Field*) e temperatura relativamente baixa, o nível 2E é o único com população de elétrons significativa do qual a luminescência acontece. Elevando-se a temperatura, e/ou diminuindo-se $\Delta\varepsilon$, o número de elétrons excitados no nível 4T_2 aumenta, dando origem a um sinal de PL adicional. Experimentalmente, o processo inteiro é acompanhado por deslocamentos na posição das linhas-R e o aparecimento de bandas largas de emissão. Se os íons Cr^{3+} estão em locais de baixo campo cristalino (*LF – Low Crystal-Field*), a energia do estado 4T_2 é sempre menor que aquela do estado 2E , e a transição óptica do nível 4T_2 para o estado fundamental (4A_2) é a mais provável. Sob estas condições, bandas largas de emissão de luz são verificadas em todas as temperaturas. Uma visualização das regiões denominadas alto e baixo campo cristalino (HF e LF) pode ser apreciada pelo diagrama de Tanabe-Sugano representado abaixo (Figura 25).

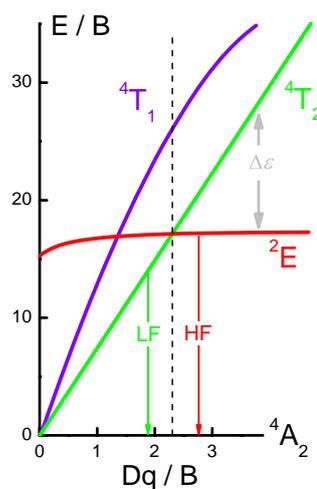


Figura 25 - Diagrama simplificado de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica $3d^3$. O valor de $Dq/B = 2.3$ é denominado de crossover (representado no gráfico pela linha tracejada) para o qual os estados 4T_2 e 2E possuem valores iguais de energia. Quando o valor de Dq/B é menor que o crossover dizemos que se trata de um baixo campo cristalino (LF), e o menor nível de energia é o estado 4T_2 . Valores acima do crossover são denominados alto campo cristalino (HF) e seu menor nível de energia é o 2E .

O deslocamento experimentado pelas linhas-R (ambas dentro e fora das microestruturas) é claro em todos os espectros da Figura 24 com a mudança de temperatura. O aparecimento de largas bandas de emissão, ao contrário, é mais evidente fora das micro-

estruturas [Figura 24 (b), (d) e (e)] com uma considerável supressão do sinal das linhas-R com o aumento da temperatura.

Uma inspeção mais minuciosa da Figura 24 também indica mudanças na largura exibida pelas linhas-R de zero-fônon a ~ 693 nm (micro-estruturas de rubi) e ~ 685 nm (íons Cr^{3+} em um meio rico em nitrogênio). A largura espectral, juntamente com a posição exata das linhas-R, tipicamente encontrada em algumas das amostras investigadas é mostrada nas Figuras 26 e 27. Os dados foram obtidos mediante ajuste de funções *Lorentzianas* aos espectros experimentais e as figuras levaram em conta ainda, os efeitos da temperatura externa bem como duas concentrações de Cr diferentes.

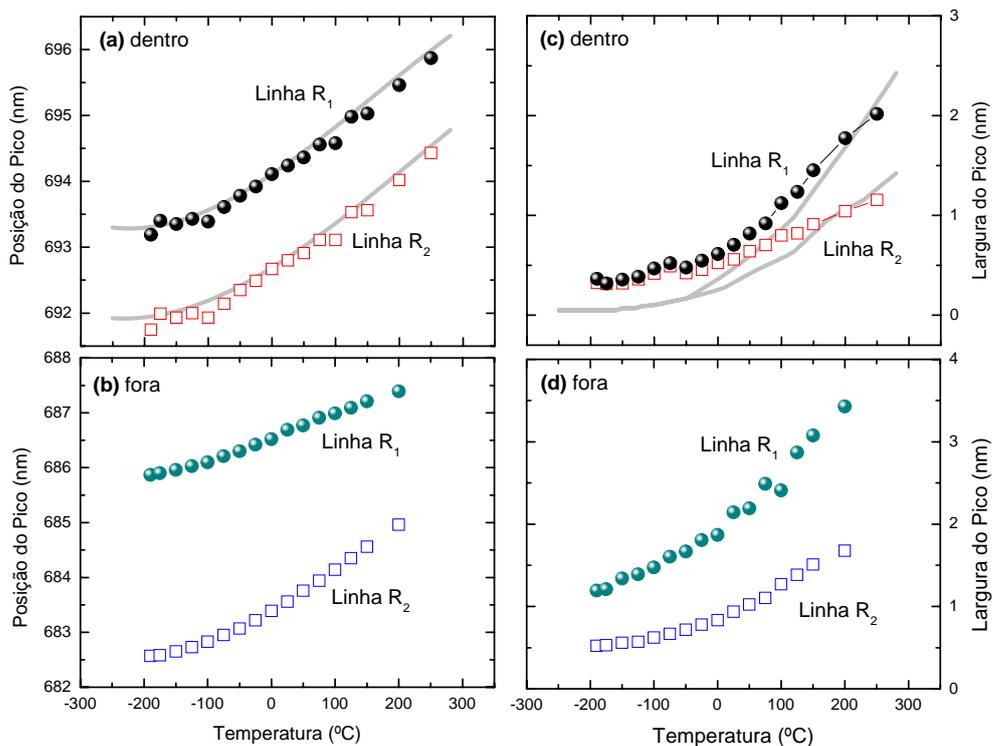


Figura 26 - Linhas R: (a) e (b) posição e (c) e (d) largura, em função da temperatura de medida, de um filme de AlN contendo ~ 0.0001 at.% de Cr e tratado termicamente a 1050 °C. Os dados referem-se aos sinais obtidos dentro e fora das micro-estruturas, conforme indicado. As linhas sólidas em (a) e (c) correspondem à posição e largura do sinal de PL de um cristal de rubi, e foram retiradas da literatura.²¹

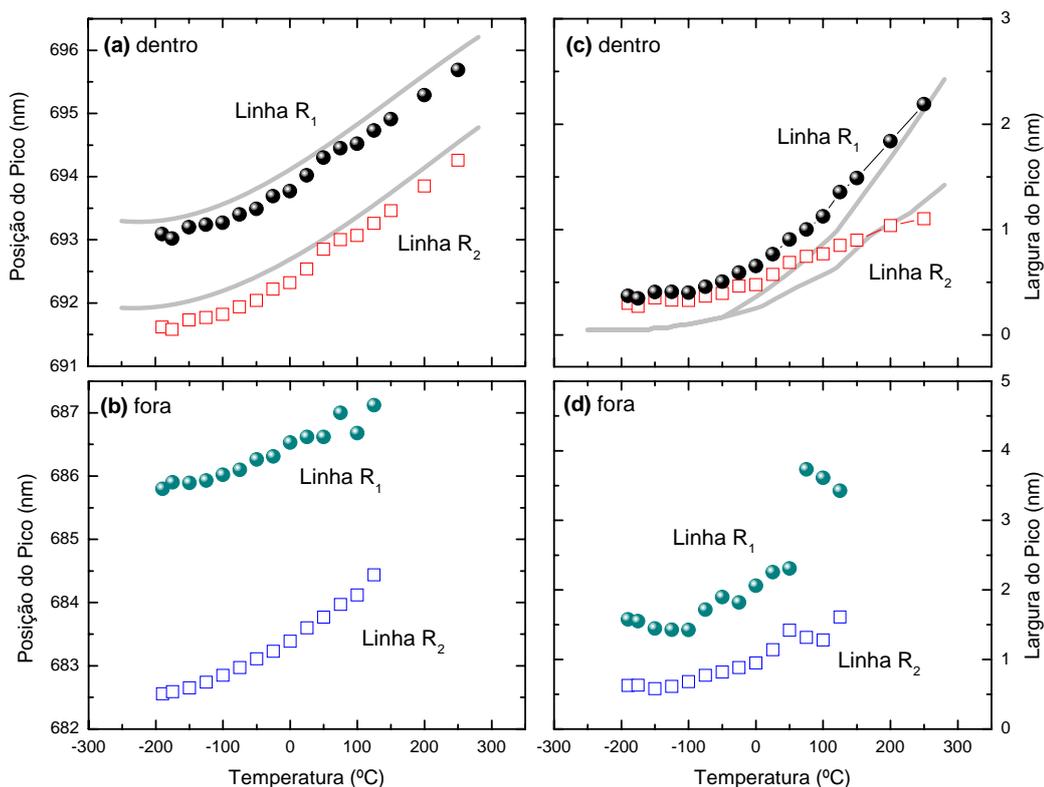


Figura 27 - Linhas R: (a) e (b) posição e (c) e (d) largura, em função da temperatura de medida, de um filme de AlN contendo ~ 1.05 at.% de Cr e tratado termicamente a 1050 °C. Conforme indicado, os dados referem-se aos sinais obtidos dentro e fora das micro-estruturas. As linhas sólidas em (a) e (c) correspondem à posição e largura de um cristal de rubi (Referência 21). Comparada à Figura 26, um pequeno aumento na concentração de Cr induz mudanças nas características espectrais de ambas as regiões, dentro e fora das micro-estruturas.

Para efeitos de comparação, os dados experimentais encontrados por Ragan *et al.*²¹ quando estudou um cristal de rubi (0.5 % de Cr_2O_3 em peso) é também mostrado nas Figuras 26 e 27 (linhas sólidas). Como podemos notar, tanto a posição do pico quanto a largura associada às linhas-R (dentro e fora das micro-estruturas) mudam com a temperatura.

As principais características de qualquer composto contendo Cr dependem de fatores tais como:^{2,21} a temperatura externa, os processos eletrônicos que ocorrem com os níveis de energia 2E e 4A_2 – em especial os detalhes microscópicos impostos por diferentes meios químico- estruturais.

Baseados nestas considerações, e de acordo com os dados das Figuras 26 e 27 é possível afirmar que:

- 1.) Dada a grande semelhança entre as características espectrais verificadas em cristais de rubi, e aquelas observadas nas micro-estruturas por nós produzidas, de fato, estas correspondem a micro-cristais de rubi [Figura 26 (a)];
- 2.) Um aumento na concentração de Cr conduz a diferentes campos ligantes do Cr^{3+} e consequente deslocamento das linhas-R [Figura 27 (a)], até uma eventual formação de *clusters* metálicos, caso em que as micro-estruturas são quase ausentes e o sinal de PL origina-se principalmente das transições de baixo campo cristalino [Figura 24 (e)];
- 3.) A largura dos picos de todas as linhas-R [Figura 26 (c) e (d) e Figura 27 (c) e (d)] tende a aumentar com o aumento da temperatura em decorrência da interação entre os níveis eletrônicos do Cr^{3+} e fônons acústicos;^{2,21}
- 4.) Em adição aos efeitos térmicos, o alargamento das linhas nos compostos contendo Cr é altamente influenciado por defeitos microscópicos devido a conteúdos diferentes de Cr e/ou detalhes do cristal e;
- 5.) Devido aos processos eletrônicos envolvendo a população dos estados 2E e 4A_2 , a largura das linhas R_2 (dentro e fora das micro-estruturas) é comparativamente menos sensível à temperatura e aspectos micro-estruturais.

Capítulo 6 - *Conclusões e Perspectivas*

Na presente Dissertação estudamos filmes de AlN dopados com cromo, na faixa de ~ 0.0001 a ~ 3.33 at.%, depositados em silício cristalino (*c*-Si), quartzo cristalino e vidro, com espessuras da ordem de $0.5 \mu\text{m}$. Todos os filmes foram preparados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência mediante condições pré-definidas. Uma vez depositados, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos por períodos cumulativos de 15 minutos em uma atmosfera de oxigênio a 300, 450, 600, 750, 900 e 1050 °C e tiveram suas propriedades optoeletrônicas investigadas mediante diferentes técnicas de caracterização: EDS, Transmissão Óptica, Foto-luminescência (com resolução espacial e em função da temperatura).

Os principais resultados são relatados a seguir e mostram a influência da concentração de Cr e dos tratamentos térmicos, na energia do *bandgap* óptico, na estrutura química das amostras e no sinal de foto-luminescência: (a) a inserção de Cr na matriz causa uma diminuição do *bandgap* óptico dos filmes enquanto que, (b) o tratamento térmico até 900 °C causa uma melhora da transmissão óptica de todos os filmes, independente da concentração de Cr; (c) o tratamento térmico a 1050 °C promove o desenvolvimento de micro-estruturas (com diâmetro de $\sim 1 \mu\text{m}$) na superfície dos filmes, as quais foram identificadas como micro-estruturas de rubi e; (d) a emissão devida à vizinhança destas micro-estruturas ocorre em ~ 685 nm e, contrariamente às micro-estruturas de rubi (com emissão em ~ 693 nm) seu sinal luminescente deve-se aos íons Cr^{3+} embebidos em um meio rico em nitrogênio, e não em Al_2O_3 .

Especialmente em relação às micro-estruturas e sua vizinhança, os resultados experimentais indicam que: (1) exceto para os filmes contendo altas concentrações de Cr (~ 3.33 at.%), todas as amostras apresentam emissão de luz em ~ 693 nm (devido às micro-estruturas) e em ~ 685 nm (devido aos íons Cr^{3+} em um meio rico em N); (2) a intensidade máxima do sinal de foto-luminescência ocorre para uma concentração de Cr de ~ 1.05 at.%, no caso das micro-estruturas e, de ~ 0.56 at.% para a região vizinha; (3) a forma da linha espectral associada às micro-estruturas de rubi e sua vizinhança é influenciada tanto pela concentração de cromo como pela temperatura; (4) o sinal de PL apresentado pelas regiões próximas aos micro-cristais de rubi não se assemelha a qualquer outra forma de emissão (associada a íons Cr^{3+}) reportado até então na literatura; (5) com o aumento da concentração de Cr, em adição às linhas-R características dos íons Cr^{3+} inseridos em Al_2O_3 , é evidente a

ocorrência de processos ópticos envolvendo pares (linhas-N) e *clusters* maiores de íons Cr^{3+} e; (6) à presença destas novas contribuições sugere-se o *quenching* de PL experimentado pelas linhas-R.

Com estes resultados e devido às principais características destas micro-estruturas de rubi pode ser de grande interesse o desenvolvimento de micro-dispositivos emissores de luz ou sondas de temperatura e/ou pressão, por exemplo.

Por fim, como sugestões para a continuidade deste trabalho, podemos propor:

- 1.) Formação controlada dos micro-cristais de rubi (nossa intenção inicial, porém houve formação das micro-estruturas em todo o filme);
- 2.) Além das técnicas utilizadas, podemos obter informações complementares a partir de outras técnicas, como por exemplo: *difração de raio-x*, onde poderemos estudar aspectos estruturais adicionais; *medidas de tempo de vida*, para estudos do *quenching* no sinal de PL ; *microscopia eletrônica de alta resolução*, para verificar *clustering* de Cr, isolando as micro-estruturas da região vizinha, etc.
- 3.) Utilização de diferentes condições de deposição (maiores temperaturas ou uso do gás oxigênio durante as deposições, por exemplo), visa filmes mais compactados e ou a formação dos micro-cristais de rubi durante a própria deposição;
- 4.) Confecção de um dispositivo opto-eletrônico (*LED - light emitting diode*, por exemplo) aproveitando as principais características destes cristais luminescentes, as quais pudemos verificar com sucesso.

REFERÊNCIAS

-
- 1 SZE, S. M. **Semiconductor sensors**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
 - 2 HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical spectroscopy of inorganic solids**. Oxford: Clarendon, 1989.
 - 3 KENYON, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 26, n. 4-5, p. 225-284, 2002.
 - 4 **Materials Research Society Bulletin**, v. 24, n.9, p.16-51, 1999.
 - 5 RIBEIRO, C. T. M.; ZANATTA, A. R. Synthesis and spectroscopic investigation of ruby microstructures. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 12, p. 2336-2338, 2003.
 - 6 ZANATTA, A. R.; RIBEIRO, C. T. M.; JAHN, U.; ALDABERGENOVA, S. B.; STRUNK, H. P. Thermally synthesized ruby microstructures and luminescence centers. **Journal of Applied Physics**, v.100, n. 11, p. 113112-1-113112-7, 2006.
 - 7 WILSON, J.; HAWKES, J. F. B. **Laser: principles and applications**. Reino Unido: Prentice Hall, 1987.
 - 8 DEMTRÖDER, W. **Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation**. Berlin: Springer-Verlag, 1981.
 - 9 RIBEIRO, C. T. M.; ALVAREZ, F.; ZANATTA, A. R. Structural properties of aluminum-nitrogen films prepared at low temperature, **Applied Physics Letters**, v.81, n.6, p. 1005-1007, 2002.
 - 10 SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. Hoboken, NJ : J. Wiley, c2005.
 - 11 RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2a ed. São Paulo: Makron books: Pearson Education do Brasil, 1994. p. 1099-1143. v. 2

12 NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color.** 2nd ed. New York: Wiley Interscience Publication, 2001. p. 83-110.

13 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials.** Berlin: Springer-Verlag, 1994.

14 SCHLÄFER, H. L.; GLIEMANN G. **Basic principles of ligand field theory.** London: Wiley– Interscience, 1969.

15 CAUSES OF COLOR. Disponível em <<http://www.webexhibits.org/causesofcolor/6.html>>. Acesso em: Outubro de 2009.

16 WINCHELL, A. N. **Elements of optical mineralogy**– an introduction to microscopic petrography. 4nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1951. Part 2

17 SUGANO, S.; TANABE, Y.; KIMIMURA, H. **Multiplets of transition metal ions in crystals.** New York: Academic Press, 1970.

18 EREMETS, M. I.; SHIROKOV, A. M.; VARFOLOMEEV, A. V.; KRASNOVSKIJ, O. A. Deformation of material under indenter for hardness – ruby as local pressure sensor. **High Pressure Research**, v. 7, n. 1, p. 219-221, 1991.

19 WEINSTEIN, B. A. Ruby thermometer for cryobaric diamond-anvill cell. **Review of Scientific Instruments**, v. 57, n. 5, p. 910-913, 1986.

20 YEN, J.; NICOL, M. Temperature dependence of the ruby luminescence method for measuring high pressures. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 12, p. 5535-5538, 1992.

21 RAGAN, D. D.; GUSTAVSEN, R.; SCHIFERL, D. Calibration of the ruby R₁ and R₂ fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600K. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 12, p. 5539-5544, 1992.

22 FORMAN, R. A.; BLOCK, S.; BARNETT, J. D.; PIERMARI, G. J. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. **Science**, v. 176, n. 4032, p. 284-285, 1972.

23 ADAMS, D. M.; APPLEBY, R.; SHARMA, S. K. Spectroscopy at very high pressures X use of ruby R-lines in the estimation of pressure at ambient and at low temperatures. **Journal of Physics E**, v. 9, n. 12, p. 1140-1143, 1976.

24 BANINI, G. K.; CHAUDHRI, M. M.; SMITH, T.; HAYWARD, I. P. Measurement of residual stresses around Vickers indentations in a ruby crystal using a Raman luminescence microscope. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 34, n. 22, p. L122-L124, 2001.

25 SVELTO, O. **Principles of laser**. 4th ed. New York: Plenum Press, 1982.

26 ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 7a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. v. 2

27 CHAPMAN, B. **Glow discharge processes, sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

28 KLABUNDE, K. J. **Thin films from free atoms and particles**. San Diego: Academic Press Inc., 1985.

29 STUART, R. V. **Vacuum technology, thin films, and sputtering: an introduction**. New York: Academic Press, 1983.

30 RUNYAN, W. R.; SHAFFNER, T. J. **Semiconductor measurements and instrumentation**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1998.

31 HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**. New York: Dover Publications, 1991.

32 SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: scientific instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214-1222, 1983.

33 MANIFACIER, J. C.; GASLOT, K.; FILLARD, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: scientific instruments**, v. 9, n. 11, p. 1002-1004, 1976.

34 CHAMBOULEYRON, I.; MARTINEZ, J. M.; MORETTI, A. C.; MULATO, M. Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra. **Applied Optics**, v. 36, n. 31, p. 8238-8247, 1997.

35 STREET, R. A. **Hydrogenated amorphous silicon**. New York: Cambridge University Press, 1992.

36 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi B: basic solid state physics**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

37 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physics Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

38 ABE, S.; TOYOZAWA, Y. Interband absorption spectra of disordered semiconductors in the coherent potential approximation. **Journal of the Physical Society Japan**, v. 50, n. 7, p. 2185-2194, 1981.

39 URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, n. 5, p. 1324-1324, 1953.

40 LEY, L. **The physics of hydrogenated amorphous silicon II**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. Cap. 3

41 ANDRADE, R.; BIRGIN, E. G.; CHAMBOULEYRON, I.; MARTINEZ, J. M.; VENTURA, S. D. **Pointwise unconstrained minimization approach**. Disponível em: <<http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>>. Acesso em: Setembro de 2008.

42 BIRGIN, E. G.; CHAMBOULEYRON, I.; MARTÍNEZ, J. M. Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization. **Journal of Computational Physics**, v. 151, n. 2, p. 862-880, 1999.

43 YNDURAIN, F.; ORDEJÓN, P. Electronic structure of amorphous semiconducting alloys. **Philosophical Magazine: part b**, v. 70, n. 3, p. 535-546, 1994.

44 THORPE, M. F. (Ed.) **Excitations in Disordered Systems**. New York: Plenum Press, 1982. 704 p.

45 WEAIRE, D. Existence of a gap in the electronic density of states of a tetrahedrally bonded solid of arbitrary structure. **Physical Review Letters**, v. 26, n. 25, p. 1541-1543, 1971.

⁴⁶ THORPE, M. F.; WEAIRE, D. Electronic density of states of amorphous Si and Ge. **Physical Review Letters**, v. 27, n. 23, p. 1581-1584, 1971.

⁴⁷ ZANATTA, A. R.; FREIRE Jr, F. L. Optical study of thermally annealed Er-doped hydrogenated *a*-Si films. **Physical Review B**, v. 62, n. 3, p. 2016-2020, 2000.

48 ZANATTA, A. R. Effect of thermal annealing treatments on the optical properties of rare-earth-doped AlN films. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 42, n. 2, p. 025109-1-025109-7, 2009.

49 ZANATTA, A. R.; RIBEIRO, C. T. M.; JAHN, U. Optoelectronic and structural characteristics of Er-doped amorphous AlN films. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093514-1-092514-7, 2005.

50 FRENCH, R. H. Electronic band structure of Al₂O₃ with comparison to AlNO and AlN. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 3, p. 477-489, 1990.

51 DeLUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.

52 SCHAWLOW, A. L.; WOOD, D. L.; CLOGSTON, A. M. Electronic spectra of exchange-coupled ion pairs in crystals. **Physical Review Letters**, v. 3, n.6, p.271-273, 1959.

53 BASUN, S. A.; MELTZER, R. S.; IMBUSCH, G. F. Exchange-coupled chromium ion pairs in ruby revisited. **Journal of Luminescence**, v. 125, n. 1-2, p. 31-39, 2007.

54 JAMISON, S. P.; IMBUSCH, G. F. Temperature dependence of the luminescence from heavily doped ruby. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 143-147, 1997.

ANEXO A

As publicações decorrentes deste trabalho de mestrado são descritas a seguir:

- COSSOLINO, L. C.; ZANATTA, A. R. Influence of chromium concentration on the optical-electronic properties of ruby microstructures. **JOURNAL OF PHYSICS D: applied physics**, v. **43**, n.1, p.015302-1-015302-9, 2010
- COSSOLINO, L. C.; ZANATTA, A. R. Influência da concentração de Cr e temperatura externa na fotoluminescência de micro-cristais de rubi. In: SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 12., 2009, São Carlos. **Resumos...** São Carlos: IFSC-EESC-IQSC, 2009. p. 189-190.
- COSSOLINO, L. C.; ZANATTA, A. R. Influence of Cr concentration and photon energy excitation on the photoluminescence of ruby microcrystals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS e ENCONTRO DA SBPMat, 11., 8., 2009, Rio de Janeiro. **Abstract...** Rio de Janeiro: IUMRS, 2009. p. M513.
- COSSOLINO, L. C.; RIBEIRO, C. T. M., ZANATTA, A. R. Optical investigation of Cr-doped amorphous AlN films. In: ENCONTRO NACIONAL DA SBF, 32., 2009, Águas de Lindóia. **Abstract...** Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Física, 2009. p. 185.
- COSSOLINO, L. C.; RIBEIRO, C. T. M., ZANATTA, A. R. Propriedades optoeletrônicas de filmes de AlN dopados com Cr. In: SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 11., 2008, São Carlos. **Resumos...** São Carlos: IFSC-EESC-IQSC, 2008. p. 198-199.
- COSSOLINO, L. C.; RIBEIRO, C. T. M., ZANATTA, A. R. Optoelectronic properties of Cr-doped amorphous AlN films. In: ENCONTRO DA SBPMat, 7., 2008, Guarujá. **Abstract...** Guarujá: Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 2008. p. G574.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)